



---

# Porta substratos para um sistema de pulverização catódica. Aplicação na obtenção de $\text{TiO}_2$ .

---

Sandro Miguel Ferreira Veiga

Dissertação apresentada na  
Faculdade de Ciências e Tecnologia  
da Universidade Nova de Lisboa para  
obtenção do Grau de Mestre em  
Engenharia Física.

Orientador: Professor Doutor Yuri Fonseca Nunes

Co-Orientadora: Doutora Susana Isabel dos Santos Silva Sérgio Venceslau

Lisboa - 2009

## Agradecimentos

Ao Professor Yuri Nunes, quero agradecer a sua amizade, dedicação e tempo disponibilizado à orientação deste projecto.

À Doutora Susana Sérgio, agradeço igualmente pela sua amizade e dedicação demonstrada na co-orientação deste projecto e pela sua disponibilidade, principalmente na experiência de produção de filmes.

Ao João Faustino, quero agradecer a sua pronta ajuda que sempre demonstrou e ao Adérito Santos as valiosas conversas sobre o LabVIEW.

Agradeço à Professora Maria Estrela Melo Jorge do Departamento de Química e Bioquímica/Centro de Ciências Moleculares e Materiais, da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa pela realização das medidas de difracção de raios X (DRX), análise dos resultados e ainda pela disponibilidade demonstrada.

Gostaria também de reconhecer e agradecer os professores e investigadores da linha 2 do CEFITEC: Professor Manuel Maneira, Professor Idalino Franco, Professor Paulo Limão Vieira, Mestre André Wemans, Juscelino Ferreira, Rodrigo Antunes, Diogo Almeida e Gonçalo Martins, o apoio e a cooperação que sempre demonstraram.

À senhora Fátima Silva da secretaria do Departamento de Física, agradeço a sua disponibilidade e simpatia.

Aos meus pais, minha irmã e meus familiares, agradeço profundamente todo o apoio e dedicação.

## Nota prévia

Nos últimos anos o Laboratório de Física de Plasmas e Aplicações, Linha 2/CEFITEC tem desenvolvido trabalhos de cariz experimental, que contribuíram para a optimização e actualização do sistema SIDEBI (Sistema de deposição de películas Binárias). O trabalho desenvolvido nesta tese vem nessa linha de continuidade, objectivando a optimização e acrescento de funcionalidades do sistema SIDEBI.

Este sistema SIDEBI caracteriza-se por ser uma câmara de alto vácuo de grandes dimensões e possuir dois cátodos magnetrão idênticos, com campos magnéticos de geometria ajustável, cuja configuração e os processos de descarga são controlados de forma independente por um *software* próprio, permitindo obter filmes finos com controlo de composição estequiométrica em profundidade.

Actualmente o sistema está a ser optimizado para a obtenção de filmes finos de  $\text{TiO}_2$  na forma estrutural anatase. A deposição de filmes à temperatura ambiente obriga a realização de tratamentos térmicos *a posteriori* dos filmes, uma vez que estes nas condições habituais de deposição apresentam-se amorfos. Uma alternativa é depositar-se os filmes a temperaturas acima dos 200 °C, dessa forma a energia térmica da superfície obriga ao rearranjo dos átomos pulverizados, tornando possível a obtenção *in situ* de filmes cristalinos. Neste contexto foi levado a cabo a construção de um porta substratos com a possibilidade de controlo de temperatura do substrato, estando já preparado para polarização deste no futuro.

O porta substratos construído, permite atingir temperaturas até 750 °C, limitado pelo material que reveste as ligações da resistência, podendo ser aquecido por uma ou duas resistências tubulares, ligadas a um controlador de temperatura do tipo CAL 3300 da *CAL Controls*, que será controlado por computador através de um *software* desenvolvido, utilizando a linguagem de programação LabVIEW, versão 8.6, disponível desde final de 2008.

Como parte do trabalho, foram também elaboradas e actualizadas algumas rotinas de controlo e aquisição do sistema: nomeadamente a monitorização da pressão do sistema, da taxa de deposição e da espessura do filme e de monitorização da corrente, tensão e potência da descarga. O que exigiu a reescrita do código da fonte na

filosofia de programação por eventos, introduzida no programa na versão 8.5, e a integração de uma nova placa de aquisição de dados USB 6008 da NI.

Para finalizar, são apresentados alguns filmes obtidos com o porta substratos construído, bem como uma primeira versão de um novo *software* que integra o controlo e a monitorização da temperatura do porta substratos, a possibilidade de polarização do porta substratos e com os demais parâmetros da descarga.



## Sumário

Para a implementação da possibilidade de obtenção dos filmes de  $\text{TiO}_2$  por descarga de magnetrão, em diferentes fases cristalinas e para diferentes aplicações, foi necessário a construção de um porta substratos para um sistema de pulverização catódica, que permitisse um controlo de temperatura até os  $750\text{ }^\circ\text{C}$ , e a polarização do mesmo. O presente trabalho teve como objectivos principais, o desenho e construção de um porta substratos, a concepção de um *software* que controle e monitorize os parâmetros relevantes do processo de crescimento do filme, além de controlar a temperatura do porta substratos e a tensão de polarização.

Esta tese pretende descrever como foram executadas as tarefas propostas, e ultrapassados os condicionalismos experimentais inerentes aos trabalhos deste género. Pretende-se igualmente apresentar e explicar os *softwares* desenvolvidos, que representam grande parte do trabalho executado.

Esta tese encontra-se dividida em cinco capítulos.

No primeiro capítulo é feita uma introdução a Física de Plasmas e das descargas luminescentes anómalas, necessária para o entendimento da pulverização catódica, técnica utilizada para a obtenção dos filmes finos neste trabalho. Na Física dos Plasmas, dá-se ênfase aos processos que determinam as características dos filmes e seu modo de obtenção. Termina-se fazendo uma pequena abordagem aos filmes finos e filmes de  $\text{TiO}_2$ .

No segundo capítulo descreve-se o sistema SIDEBI (Sistema de deposição de películas Binárias), sistema utilizado para fazer o trabalho experimental. Descrevem-se os equipamentos que são determinantes para medir os parâmetros que se quer controlar e monitorizar: como a pressão, a taxa de deposição e a espessura do filme. Neste capítulo também abordam-se os *softwares* desenvolvidos para controlar e monitorizar: a fonte de alimentação da descarga, a unidade de medida da taxa de deposição e os medidores de pressão do sistema.

No terceiro capítulo focam-se as características do porta substratos construído, descrevendo e apresentando sua construção. Neste mesmo capítulo é apresentado o

*software* desenvolvido para controlar e monitorizar a sua temperatura e também o *software* concebido para controlar a fonte que irá polarizá-lo.

No quarto capítulo apresenta-se e explica-se o *software* final, onde estão integradas todas as rotinas desenvolvidas para controlar e monitorizar cada um dos parâmetros de forma individual.

Finaliza-se com a apresentação dos resultados experimentais, resultado do teste de calibração do porta substratos e resultado da experiência de produção de filmes com estrutura cristalina.

No quinto capítulo são apresentadas conclusões.

## Abstract

In order to obtain TiO<sub>2</sub> films by glow discharge with magnetron cathodes, with different crystalline phases and for different applications, it was needed to build a substrates holder for a sputtering system that allows its polarization and a temperature control up to 750 °C. The main objectives of this master thesis were the design and construction of a substrates holder and the development of a software program to control and monitor the relevant parameters in the process of film growth, as well as being able to control the substrates holder temperature and polarization tension.

This thesis attempts to describe how the proposed tasks were executed, after the inherent constraints of this kind of experimental work was overcome. It also presents in detail the software developed – which represents an important part of the overall work done.

The thesis is divided in 5 chapters.

In the first chapter there's an introduction to the plasma physics of anomalous luminescent discharges, knowledge necessary to fully grasp sputtering, the technique used here to obtain thin films. In the plasma physics part, emphasis is given to the processes that determine the characteristics of the films and the way they grow. We finish with a slight approach to thin films and TiO<sub>2</sub> films.

In the second chapter we describe the SIDEBI system (System of Binary film deposition) the system used in the experimental procedure. Herein is described the equipment that is needed to measure the parameters to control and monitor as: pressure, deposition rate and film thickness. In this chapter it is also presented the software developed for the control and data gathering of: the discharge power supply, the unit of measure of deposition rate and the system's pressure controllers.

The third chapter focus the characteristics of the custom made substrates holder, a full presentation and description of its construction is presented. There is also the description of the software developed to control and monitor the temperature and the polarization source.

In the fourth chapter is presented and explained the final software, where all routines developed for each parameter are integrated.

It ends with a presentation of the experimental results, the result of the calibration test of the substrates holder and the result of the experience of producing films with crystalline structure.

In the fifth chapter the conclusions are presented.

## Simbologia

$v$	Velocidade
$m_e$	Massa do electrão
$dN$	Número de electrões
$dE$	Intervalo de energia
$f(v)$	Função de distribuição de velocidades
$f_e(v_e)$	Distribuição de velocidades dos electrões
$v_e$	Velocidade dos electrões
$n$	Número de partículas
$n_i$	Número de partículas ionizadas
$k$	Constante de Boltzmann
$T_e$	Temperatura do gás de electrões
$f_e(E)$	Função de distribuição de energias
$U_i$	Potencial de ionização do gás
$N$	Número total de partículas
$E$	Energia
$I_p(V)$	Curva característica Corrente-Tensão a pressão constante
$\alpha$	Grau de ionização
$h$	Constante de Planck
$e$	Carga do electrão
$TiO_2$	Dióxido de Titânio
$I$	Corrente
$V$	Tensão
$V_m$	Tensão máxima
$R$	Resistência
$\bar{p}$	Potência média

$\sigma$	Constante de Stefan-Boltzmann
$\varepsilon$	Emissividade
$A$	Área
$\pi$	Constante Pi
$Q_{rad}$	Calor irradiado
$T_s$	Temperatura absoluta à superfície
$T_{viz}$	Temperatura absoluta do meio

## Acrónimos

CEFITEC	CEntro de Física e InvestigaçãO TECnológica
DC	Corrente contínua
DLA	Descargas Luminescentes Anómalas
NI	National Instruments
SCCM	Standard Cubic Centimeters per Minute
SIDEBI	SIstema de Deposição de Filmes Binários
VI	Virtual Instruments
VISA	Virtual Instrument Software Architecture

# Índice de matérias

Agradecimentos .....	2
Nota prévia .....	3
Sumário .....	5
Abstract .....	7
Simbologia .....	9
Acrónimos .....	11
Índice de figuras .....	14
1 Descargas luminescentes anómalas.....	16
1.1 Plasmas.....	16
1.1.1 Densidade e temperatura do plasma.....	19
1.1.2 Distribuição de energia de um plasma.....	20
1.1.3 Descarga de díodo em corrente contínua, pulverização e deposição .....	21
1.1.4 Regimes da descarga .....	26
1.2 Descarga magnetrão .....	27
1.2.1 Pulverização catódica .....	29
2.1.1 Processos de pulverização.....	30
1.2.2 Filmes finos.....	32
1.2.3 Filmes de $\text{TiO}_2$ .....	34
2 Sistema experimental.....	35
2.1 Descrição do sistema.....	35
2.1.1 Sistema de vácuo.....	37
2.1.2 Cátodo magnetrão .....	40
2.2 Controlo da fonte de alimentação do plasma.....	42
2.3 Monitorização da pressão e da taxa de crescimento do filme .....	46
3 Porta substratos .....	48
3.1 Descrição do porta substratos .....	48
3.2 Controlo de temperatura .....	50
3.2.1 Interface com o PC .....	51
3.3 Controlo da polarização .....	54
3.3.1 Interface com o PC .....	54
4 Automatização da produção de filmes finos.....	58
4.1 Integração do software .....	58



4.2	Resultados .....	62
4.2.1	Utilização do porta substratos para produção de filmes de $\text{TiO}_2$ .....	67
5	Conclusões.....	72
	Referências.....	73
	Anexos .....	75

## Índice de figuras

Figura 1- Esquema dos constituintes de um plasma. Redesenhado da referência [3].	17
Figura 2 – Esquema da obtenção de uma descarga em corrente contínua luminescente. Redesenhado da referência [5].	21
Figura 3 – Representação esquemática de uma descarga, com os processos de ionização e excitação, utilizando como gás de trabalho o Árgon. Redesenhado das referências [4, 5].	22
Figura 4 – Esquema das regiões distintas com diferentes propriedades físicas, de uma descarga luminescente em corrente contínua, num tubo de 50 cm com Néon à pressão de 1 Torr. Transcrito da referência [5].	23
Figura 5 – Fotografia de uma descarga luminescente anómala em corrente contínua, a uma pressão de 0,4 mbar e uma tensão aplicada de 3kV [Fotografia tirada no Laboratório de Plasmas e Aplicações].	24
Figura 6 – Formação da descarga luminescente em corrente contínua, de Néon à pressão de 1 Torr, $V_b$ corresponde à tensão de disrupção. Transcrito da referência [5].	27
Figura 7 – Esquema da descarga magnetron. Redesenhado da referência [4].	28
Figura 8 – Interações dos iões com superfície do alvo. Redesenhado da referência [3].	29
Figura 9 – Esquema de uma cascata linear de colisões. Redesenhado das referências [5, 7].	31
Figura 10 – Processos de pulverização possíveis para o regime de pulverização perto do limiar. (a) Pulverização directa por colisão de um ião rasante. (b) Pulverização à segunda colisão dispersiva, secondary recoil ejection. (c) Múltiplas colisões do projectil removendo um átomo da superfície por retroacção. (d) Após colocado em movimento um átomo da superfície sofre diversas colisões até ser pulverizado. Redesenhado das referências [5, 7].	32
Figura 11 – Desenho do sistema SDEBI: vista frontal e lateral, com cotagem em mm. Transcrito da referência [5].	36
Figura 12 – Esquema das ligações do sistema. Transcrito da referência [5].	38
Figura 13 – Cristal de quartzo.	40
Figura 14 – Desenho do cátodo em corte, com cotagem em mm. Transcrito da referência [5].	41
Figura 15 – Interface do <i>software</i> da fonte de alimentação.	43
Figura 16 – Fluxograma parcial do <i>software</i> da fonte de alimentação.	45
Figura 17 – Ícone do <i>DAQ Assistant</i> .	46
Figura 18 – Interface do <i>software</i> do controlo da pressão e Maxtek.	47

Figura 19 – Fotografia do interior da câmara, em que podemos ver a montagem do porta substratos.....	49
Figura 20 – Interface do software que controla o controlador de temperatura. ....	52
Figura 21 – Fluxograma parcial do <i>software</i> . ....	53
Figura 22 – Interface do <i>software</i> da fonte de polarização. ....	55
Figura 23 – Fluxograma parcial do <i>software</i> . ....	57
Figura 24 – Interface principal do <i>software</i> final que irá controlar os parâmetros da descraga, a temperatura e a polarização do porta substrato. ....	59
Figura 25 – Interface secundário do <i>software</i> final que apresenta a tabela com todos os parâmetros medidos. ....	62
Figura 26 – Gráfico que mostra a relação temperatura vs tempo para diferentes tensões.....	63
Figura 27 – Gráfico que mostra a relação entre a potência e a temperatura atingida.....	66
Figura 28 – Difractograma do filme produzido sem aquecimento de substrato. ....	69
Figura 29 – Difractograma do filme com tratamento térmico.....	70
Figura 30 – Difractograma do filme produzido com aquecimento de substrato.....	70

# 1 Descargas luminescentes anómalas

Neste primeiro capítulo são abordados os conceitos das descargas luminescentes anómalas, subdividido em aspectos gerais relacionados com a Física dos plasmas e aspectos relacionados com descarga magnetron. Na parte dos plasmas focam-se as características mais importantes para as descargas luminescentes, como a densidade electrónica, temperatura e distribuição de energia num plasma, assim como também focam-se os processos importantes nas descargas de diodo e seus regimes. Na parte das descargas magnetron, focam-se as características mais importantes deste tipo de descarga, a pulverização catódica e seus diferentes processos, e sua utilização na obtenção de filmes finos pela pulverização catódica.

## 1.1 Plasmas

Os plasmas ocorrem nas estrelas, no espaço interestelar (nuvens de hidrogénio ionizado), na ionosfera terrestre, nos relâmpagos, nas lâmpadas fluorescentes, nos arcos, nos sinais publicitários de Néon, em dispositivos laboratoriais. Mais de 99% do universo está no estado de plasma e é considerado o quarto estado da matéria [1]. Basicamente, o plasma consiste numa mistura gasosa de partículas: iões positivos, electrões livres e fótons, sendo na globalidade electricamente neutro, ou seja, o número de iões positivos e de electrões no plasma é sensivelmente o mesmo, de forma a cancelarem-se as suas cargas eléctricas, ver Figura 1. Neste aglomerado de partículas neutras e carregadas que interagem entre si devido às forças Coulombianas, o movimento de cada partícula é governado pelo campo eléctrico local, ao mesmo tempo que cada partícula é uma fonte de campo eléctrico. Nas descargas luminescentes, a razão de ionização entre o número de iões positivos e de átomos neutros poderá andar na ordem dos  $10^{-4}$ , o que é muito baixo [2].

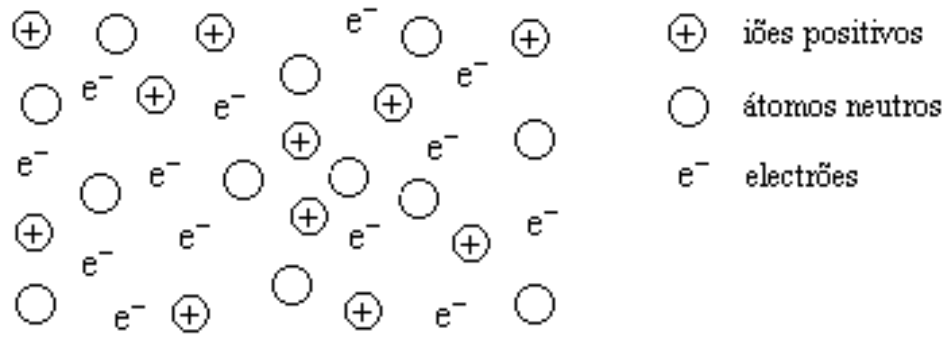


Figura 1- Esquema dos constituintes de um plasma. Redesenhado da referência [3].

Os mecanismos físicos essenciais no plasma são a excitação, a relaxação, a ionização e a recombinação. Para manter as densidades de electrões e iões estáveis, deve haver um equilíbrio entre os processos de recombinação e de ionização, isto é, será necessário haver fornecimento de energia de uma fonte externa. No caso das descargas luminescentes, a fonte de energia é o campo eléctrico que actua nas partículas carregadas [3].

A descarga luminescente pode ser definida como uma região de gás a baixa temperatura na qual, a intensidade de ionização é mantida devido à presença de electrões energéticos. A luminescência da descarga é resultado da relaxação dos átomos excitados pelo impacto de electrões. Assim, a sua intensidade luminosa depende da densidade dos electrões que promovem excitação [4].

Na ionização dos átomos do plasma podem ocorrer vários tipos de interações, como colisões entre; electrões livres e átomos neutros ou átomos excitados; colisões entre átomos excitados e átomos neutros; e fotoionização de átomos neutros ou átomos excitados. O processo de excitação de átomos neutros pode ser causado por colisões com electrões livres, colisões com átomos neutros ou fotoexcitação de átomos neutros. O processo de recombinação dá-se quando iões positivos capturam electrões, podendo emitir ou não fotões. Os processos de relaxação são o inverso da excitação, voltando o átomo excitado ao seu estado fundamental, emitindo um fotão. A tabela 1 apresenta o esquema das principais colisões que acontecem na descarga.

Tabela 1- Principais reacções em fase gasosa nos processos colisionais na descarga [2, 5].

Processo	Esquema de Colisão
Ionização	$e^{-} + Ar \rightarrow 2e^{-} + Ar^{+}$ $e^{-} + Ar^{*} \rightarrow 2e^{-} + Ar^{+}$ $Ar + Ar^{*} \rightarrow e^{-} + Ar^{+} + Ar$ $h\nu + Ar \rightarrow e^{-} + Ar^{+}$ $h\nu + Ar^{*} \rightarrow e^{-} + Ar^{+}$
Excitação	$e^{-} + Ar \rightarrow e^{-} + Ar^{*}$ $h\nu + Ar \rightarrow Ar^{*}$
Recombinação	$e^{-} + Ar^{+} \rightarrow Ar + h\nu$
Relaxação	$Ar^{*} \rightarrow Ar + h\nu$

### 1.1.1 Densidade e temperatura do plasma

Por ser o plasma constituído por electrões, vários tipos de iões e partículas neutras, torna-se necessário definir a densidade reactiva de cada tipo de partícula no plasma. Como os electrões e os iões respondem de forma diferente às forças electromagnéticas, as suas densidades devem ser consideradas como variáveis independentes. Em geral, o plasma não pode ser caracterizado como tendo uma densidade única.

A temperatura da partícula é directamente proporcional à sua energia cinética média. Em equilíbrio térmico a distribuição de velocidade da partícula é dada pela distribuição de Maxwell:

$$f_s(\mathbf{v}) = n_s \left( \frac{m_s}{2\pi\kappa T_s} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m_s v^2}{2\kappa T_s}\right) \quad (1.1)$$

em que o índice  $s$  indica que partícula se está a considerar (ex:  $f_e(\mathbf{v})$ , para o caso do electrão),  $f_s(\mathbf{v})$  é a função de distribuição para partícula  $s$ ,  $\mathbf{v}$  é a velocidade,  $m_s$  é a massa da partícula  $s$ ,  $\kappa$  é a constante de Boltzmann e  $T_s$  é a temperatura da partícula  $s$ .

A função distribuição é normalizada através da integração de todas as velocidades dando como resultado a densidade da partícula em questão:

$$\int_{-\infty}^{\infty} f_s(\mathbf{v}) dv_x dv_y dv_z = n_s \quad (1.2)$$

O parâmetro da densidade é importante pois os processos que alimentam o plasma dependem das densidades das partículas carregadas [6].

A taxa de ionização num gás em equilíbrio térmico é dada pela *equação de Saha-Langmuir*:

$$\frac{n_i}{n_n} \approx 2,4 \times 10^{24} \frac{T^{3/2}}{n_i} \exp\left(-\frac{U_i}{\kappa T}\right) \quad (1.3)$$

em que  $n_i$  e  $n_n$  são as densidades iónica e neutra respectivamente,  $T$  a temperatura do gás neutro,  $U_i$  o potencial de ionização do gás e  $\kappa$  a constante de Boltzmann.

Para plasmas auto-sustentados a baixas pressões, o grau de ionização, que é dado pela razão entre as espécies ionizadas e o número total de partículas, é normalmente de  $10^{-6}$  a  $10^{-3}$ . Mas no caso da descarga eléctrica assistida e confinada por um campo magnético, o grau de ionização possui valores típicos de  $10^{-2}$  [3].

### 1.1.2 Distribuição de energia de um plasma

Admitindo, numa primeira aproximação que a distribuição de velocidades dos electrões é isotrópica, a sua energia pode ser descrita pela distribuição de Maxwell.

Assim, o número  $dN$  de electrões com energia entre  $E$  e  $E + dE$  vai ser:

$$\frac{dN}{dE} = \frac{2\pi N}{(\pi\kappa T_e)^{3/2}} E^{1/2} \exp\left(-\frac{E}{\kappa T_e}\right) \quad (1.4)$$

com  $T_e$  a temperatura do gás de electrões,  $N$  o número total de partículas e  $\kappa$  a constante de Boltzmann.

A função de distribuição de energia  $f_e(E)$  está relacionada com a distribuição de velocidades dos electrões, através da relação:

$$f_e(E) = \frac{4\pi v_e}{m_e} f_e(v) \quad (1.5)$$

substituindo a equação 1.1 em 1.5, obtemos a distribuição de energia de Maxwell para os electrões:

$$f_e(E) = 2,07 E_{média}^{-3/2} E^{1/2} \exp\left(-\frac{1,5E}{E_{média}}\right) \quad (1.6)$$

onde  $E_{média}$  é a energia média dos electrões, que está ligada à temperatura dos electrões pela relação:

$$E_{média} = \frac{3}{2} \kappa T_e \quad (1.7)$$



A equação de cima mostra que a temperatura é directamente proporcional à energia cinética média das partículas. Numa primeira aproximação, pode representar a distribuição de Maxwell para a energia dos electrões na descarga.

### 1.1.3 Descarga de díodo em corrente contínua, pulverização e deposição

As descargas luminescentes podem ser produzidas ao aplicar-se uma diferença de potencial entre eléctrodos inseridos num gás a baixas pressões, fazendo passar corrente no sistema, Figura 2.

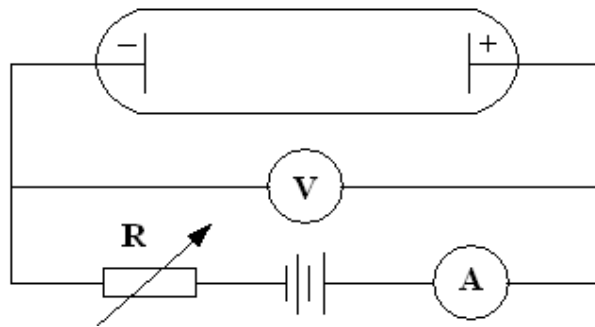


Figura 2 – Esquema da obtenção de uma descarga em corrente contínua luminescente. Redesenhado da referência [5].

Antes de ser aplicado a diferença de potencial, o gás está no seu estado fundamental, mas não está completamente neutro, havendo vestígios de ionização e de electrões livres, provocados pela radioactividade natural ou pela presença de radiação cósmica. Quando se aplica a diferença de potencial entre os eléctrodos, os electrões livres são acelerados provocando a excitação e ionização dos átomos do gás. Essa ionização dará origem a mais electrões livres, e os iões serão acelerados pelo campo em direcção ao cátodo, resultando daí mais emissão de *electrões secundários*.

O campo transfere energia para a descarga fornecendo energia cinética às partículas carregadas na descarga. Quando os mecanismos de transferência de energia para o plasma alimentam processos de multiplicação de electrões que se equilibram com

os de recombinação, atinge-se uma *descarga estacionária autosustentada* ou *descarga autónoma* [5].

Para os casos aqui estudados, antes de iniciar-se uma descarga luminescente anómala é introduzido na câmara de vácuo um gás inerte. Em geral, o gás inerte usado é o Árgon, devido à compatibilidade da sua massa atômica com a massa dos átomos do alvo, permitindo utilizar este tipo de descargas de forma eficiente para a produção de filmes finos por pulverização catódica, explicado mais a frente.

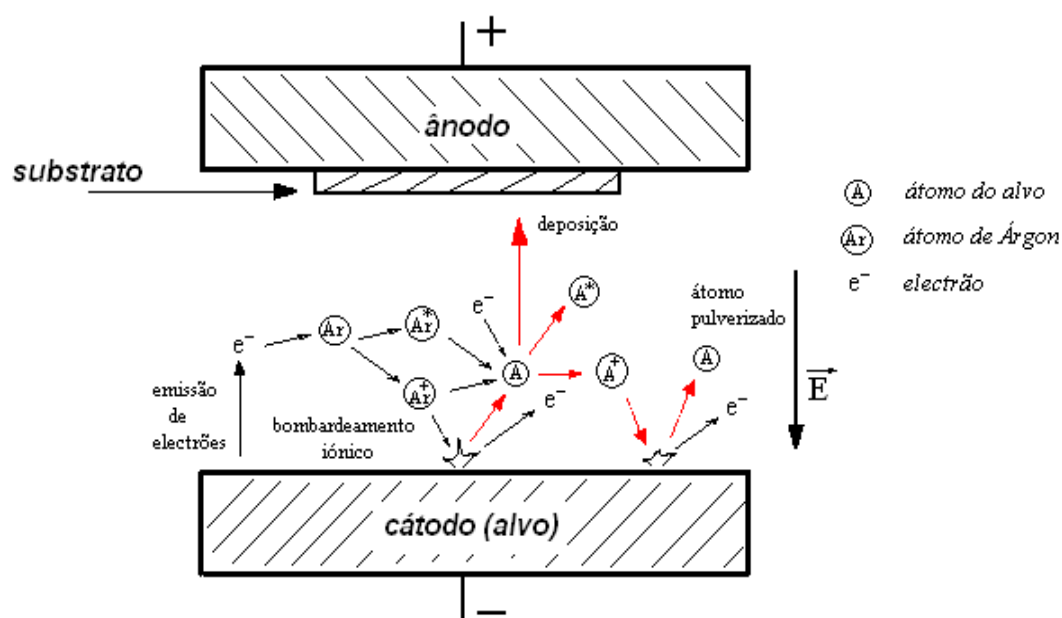


Figura 3 – Representação esquemática de uma descarga, com os processos de ionização e excitação, utilizando como gás de trabalho o Árgon. Redesenhado das referências [4, 5].

No interior da câmara, o substrato, onde se quer depositar o material pretendido, é colocado num porta substratos (ânodo) a  $0V$  (ligado à terra) ou a um potencial positivo, ou então, menos negativo que a do cátodo. Do lado oposto está o alvo (cátodo) que é constituído pelo material do qual se pretende revestir o substrato, como podemos ver na Figura 3. Basicamente, são dois eléctrodos planares (díodo) colocados frente a frente a uma distância que costuma variar tipicamente entre 5 a 10 cm, para cátodos planares pequenos.

Ao aplicar-se uma diferença de potencial nos eléctrodos, as cargas eléctricas serão aceleradas pelo campo e adquirirão energia suficiente para, ao colidirem com átomos de Árgon, ionizá-los. Gera-se mais partículas carregadas, e inicia-se cascatas de ionização mais ou menos longas, dependendo da tensão nos eléctrodos e da pressão dentro da câmara.

Com a descarga auto-sustentável, o processo passa a estar estacionário e é possível observar zonas com luminosidade diferentes e que possuem propriedades físicas diferentes, ver Figuras 4 e 5. Nomeadamente, é possível distinguir zonas escuras e zonas luminescentes, que ocorrem devido a processos como: aceleração, ionização, excitação/desexcitação, deriva e difusão das partículas existentes no gás.

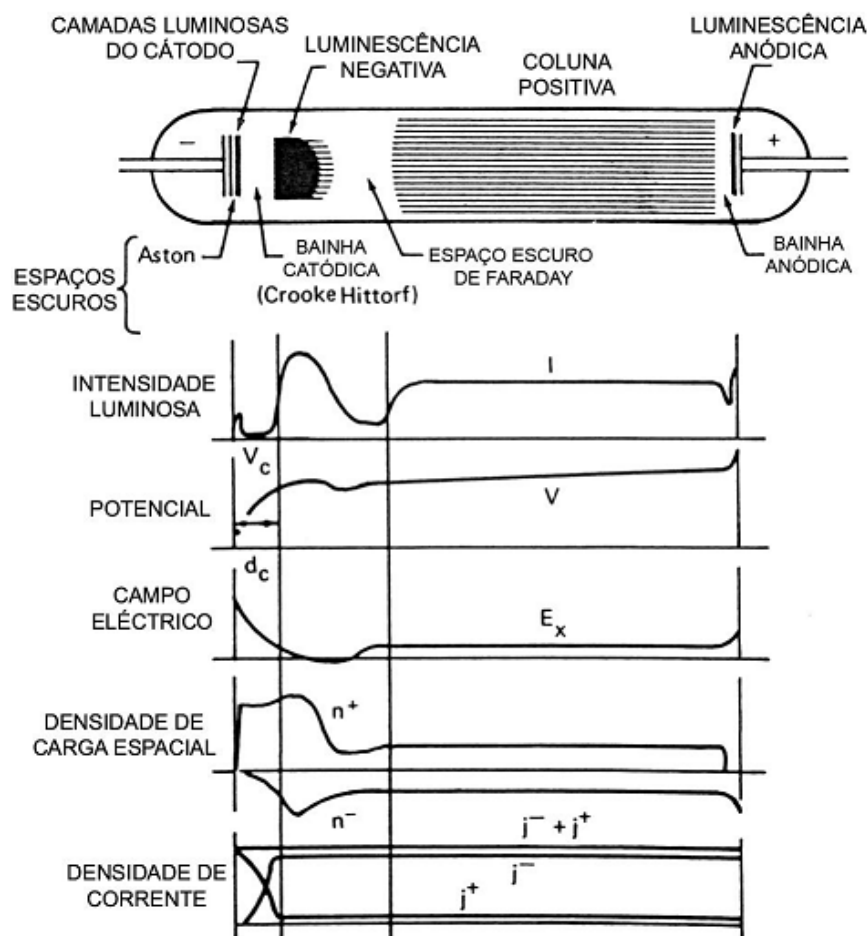


Figura 4 – Esquema das regiões distintas com diferentes propriedades físicas, de uma descarga luminescente em corrente contínua, num tubo de 50 cm com Néon à pressão de 1 Torr. Transcrito da referência [5].

Na Figura 4 estão caracterizadas cada uma destas zonas com as respectivas propriedades físicas. Podemos observar como varia a intensidade luminosa, o potencial eléctrico, o campo eléctrico, a densidade de carga e a densidade de corrente para cada zona.

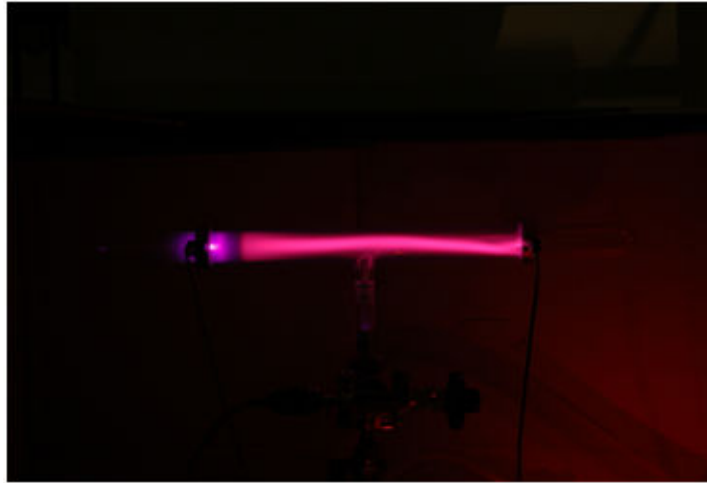


Figura 5 – Fotografia de uma descarga luminescente anómala em corrente contínua, a uma pressão de 0,4 mbar e uma tensão aplicada de 3kV [Fotografia tirada no Laboratório de Plasmas e Aplicações].

Na Figura 5, podemos ver uma zona luminosa próxima do cátodo com tonalidade violeta, a essa zona damos o nome de *luminescência negativa*. Aí há uma grande densidade de carga e é aí que os electrões que são acelerados a partir do cátodo provocam a ionização e excitação dos átomos. É aí também que se produzem os iões que irão bombardear o cátodo. Com alguma atenção podemos reparar que antes e depois de termos a luminescência negativa existem duas zonas escuras. A primeira, logo depois do cátodo, é onde os electrões ainda estão a ser acelerados pelo campo, não tendo o electrão energia suficiente para excitar os átomos. É uma zona caracterizada por uma baixa excitação e baixa luminosidade, denominando-se por *bainha catódica*. A segunda, logo depois da luminescência negativa, é chamada de *espaço escuro de Faraday*. Por vir logo a seguir à luminescência negativa, onde os electrões são absorvidos pela interacção com átomos e perdem a sua energia cinética, sendo que os electrões que restam necessitam adquirir energia suficiente para ionizações ou excitações atómicas, percorrendo o *espaço escuro de Faraday*, onde o campo  $\vec{E}$  é baixo, necessitam algum espaço para a adquirir. Por isso não há qualquer luminosidade.

Em seguida, observa-se uma coluna de luminosidade uniforme a que se chama *coluna positiva*, onde a densidade electrónica é uniforme e a diferença de potencial pequena. Só assim poderá ter-se uma luminescência tão uniforme como a observada.

Os iões positivos resultantes dessas cascatas são acelerados pelo campo em direcção ao cátodo. Ao colidirem com o cátodo irão gerar-se electrões secundários. Mas além de electrões, dessa colisão pode também resultar a emissão de átomos do material do cátodo (alvo), processo a que se chama *pulverização catódica*.

Os átomos que constituem o material do cátodo são libertados pela colisão de iões positivos (pulverizados) principalmente devido à troca de momento (transferência de energia mecânica), embora também possam ocorrer processos térmicos (transferência de energia cinética). Com a energia adquirida da pulverização, os átomos do alvo vão atravessar toda a descarga até irem depositar-se no substrato que se encontra sobre o ânodo.

A taxa de deposição depende, no fundo, da taxa de pulverização e da não dispersão dos átomos. A dispersão dos átomos pulverizados é provocada pela sua colisão com os constituintes do plasma da descarga. Para se minimizar essa dispersão, o plasma deverá ser mantido numa atmosfera de gás inerte a uma pressão adequadamente baixa. A espessura do filme será tão mais uniforme, quanto mais uniforme for a densidade do plasma ao longo da superfície do alvo.

Há um valor óptimo para pressão na descarga, pois é preciso gás para alimentar o processo da descarga através da ionização e pulverização, mas por sua vez, o aumento da pressão, passa a dificultar o movimento dos iões e dos átomos pulverizados, devido às colisões com os átomos do gás com que se trabalha. O valor óptimo da pressão também depende da diferença de potencial aplicada.

### 1.1.4 Regimes da descarga

Na descarga luminescente em corrente contínua, ao aplicar-se uma tensão há uma resposta em corrente. Essa resposta tem diferentes regimes mediante o aumento da tensão. Na Figura 6 podemos observar os regimes da descarga baseados na resposta da corrente.

Aplicando o campo eléctrico, entre  $0V$  e  $600V$ , obtém-se um pequeno fluxo de corrente, que se mantém praticamente constante pois surge a partir das poucas partículas carregadas existentes na descarga. Essa zona é chamada de *1ª zona de Townsend*.

A partir de um certo momento, os electrões terão energia suficiente para ionizar átomos do gás, que colidindo com o cátodo geram electrões secundários que entram, por sua vez, na descarga, gerando mais iões, e assim sucessivamente. Esta constante geração de partículas carregadas faz aumentar a corrente de forma estável. Nesta situação a tensão fica limitada pela impedância da fonte de tensão. Esta zona denomina-se *2ª zona de Townsend*.

Quando a descarga tornar-se autosustentada, ou seja, o número de electrões gerados na descarga são suficientes para gerar iões que irão repor o mesmo número de electrões à descarga, a corrente decai de forma intensa e entramos na zona de *descarga normal*. Nesta zona há um aumento de bombardeamento iónico até a superfície do cátodo ficar totalmente coberta. No decorrer deste bombardeamento iónico a densidade superficial de corrente mantém-se constante.

Quando a superfície do cátodo ficar totalmente coberta, a tensão e a densidade de corrente começa a aumentar. A essa zona da descarga dá-se o nome de *descarga anómala* e é aí que se dá a pulverização catódica, onde é possível ter-se um controlo da corrente em termos da função aplicada. A tensão vai aumentando até valores limite de corrente, em que começam a ocorrer processos de emissão termiónica de electrões. A impedância da fonte de alimentação irá limitar o aumento da tensão na descarga, e haverá formação de arcos (regimes tendentes a funcionar a baixas tensões e altas correntes).

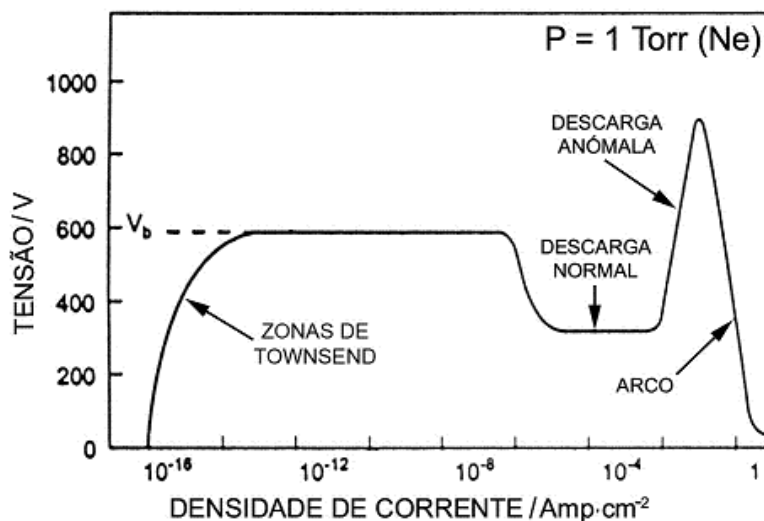


Figura 6 – Formação da descarga luminescente em corrente contínua, de Nêon à pressão de 1 Torr, corresponde à tensão de disrupção. Transcrito da referência [5].

## 1.2 Descarga magnetrão

Na prática as descargas DC utilizando apenas díodos não produzem valores suficientemente satisfatórios para a deposição de filmes finos. Como alternativa, na optimização do processo de descarga DC utilizam-se magnetos para confinar as trajectórias dos electrões junto ao cátodo e aumentar a eficiência de ionização nessa zona. Os magnetos são colocados por de trás do cátodo, criando um campo junto à superfície do cátodo. O campo magnético criado tem linhas paralelas à superfície do cátodo e perpendiculares às linhas do campo eléctrico. A adequada conjugação entre os dois campos irá confinar os electrões junto à superfície do alvo catódico. Os electrões confinados passam a ter trajectórias cicloidais em direcção ao cátodo, ver Figura 7.

A este tipo de descarga designa-se por *descarga magnetrão* ou *descarga assistida por magnetrão*.

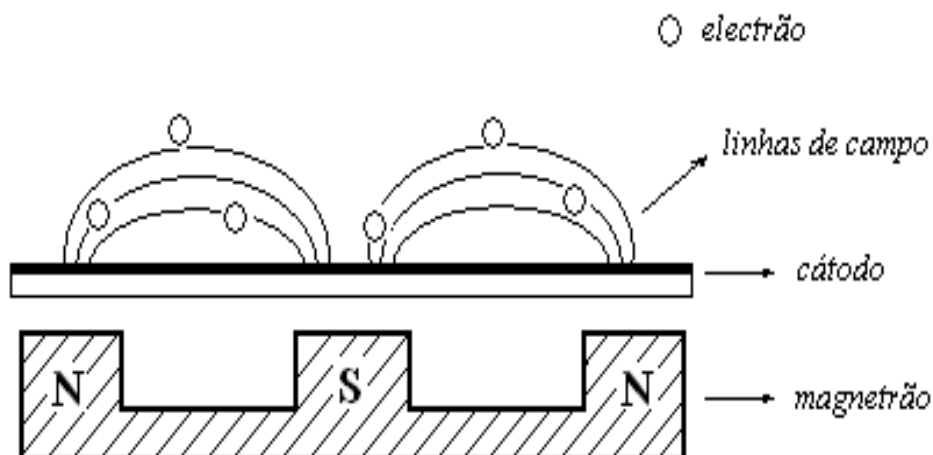


Figura 7 – Esquema da descarga magnetrão. Redesenhado da referência [4].

Nas descargas magnetrão há uma maior eficiência na ionização dos electrões e também um maior grau de ionização do plasma. Obtém-se valores elevados de intensidade de corrente para valores relativamente baixos de tensão aplicada, mesmo a baixas pressões [5].

Maior grau de ionização acarreta um aumento da condutividade eléctrica, que para a mesma tensão levará que haja uma maior corrente na descarga. Como experimentalmente verifica-se que a taxa de deposição é proporcional à potência da descarga, teremos uma maior taxa de deposição e uma maior eficiência para produção de filmes finos.

Nas descargas magnetrão estudadas é possível relacionar a corrente de descarga  $I$  e a tensão de descarga  $V$  através da equação empírica:

$$I_p(V) = \kappa V^n \quad (1.9)$$

esta equação 1.9 é conhecida por *equação de Thornton*, em que  $\kappa$  e  $n$  são constantes que dependem dos parâmetros de descarga.



### 1.2.1 Pulverização catódica

O bombardeamento iónico pode provocar diferentes situações devido à interacção desses iões com a superfície do alvo, ver Figura 8.

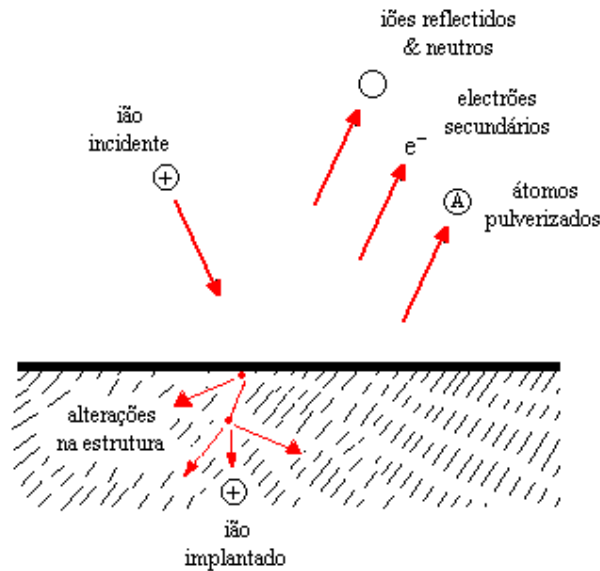


Figura 8 – Interações dos iões com superfície do alvo. Redesenhado da referência [3].

Pode ocorrer que [3]:

- O ião incidente seja reflectido, podendo recombinar com um electrão, neutralizando a sua carga.
- O impacto do ião incidente no alvo emite um electrão, usualmente referido como electrão secundário.
- O ião incidente seja capturado pelo alvo. Este fenómeno é conhecido como “implantação iónica”.
- O impacto do ião incidente cause um rearranjo da estrutura cristalina do alvo.
- O impacto do ião incidente cause colisões em série entre os átomos do alvo, e em consequência disso seja emitido um desses átomos. A isso chama-se pulverização.

Nas descargas luminescentes anómalas, a pulverização catódica é basicamente a incidência de átomos ou outras partículas na superfície de um alvo, originando a emissão de átomos e moléculas. Este processo depende da natureza, energia e ângulo de incidência do projectil, assim como da natureza do alvo, isto é, da sua matriz sólida e das propriedades dos átomos que a constituem. A intensidade da pulverização catódica durante a descarga é controlada pela massa, energia e fluxo das partículas incidentes [5].

### **2.1.1 Processos de pulverização**

Existem três processos de pulverização diferentes: (a) pulverização perto do limiar (*near threshold*), (b) cascata linear de colisões e (c) *spike* (cascata não linear).

O processo de pulverização perto do limiar é preferencial para baixas energias e/ou iões leves. O processo de pulverização de cascata linear de colisões pode ser descrito como a ocorrência de uma série de colisões binárias entre átomos em movimento e estacionários, sendo limitado o número de átomos colocados em movimento. O processo de *spike* ocorre para energias elevadas e para o bombardeamento com iões pesados, nestas condições torna-se frequente a colisão entre átomos em movimento [7].

Como nas descargas luminescentes anómalas assistidas por magnetron, as energias dos iões responsáveis pela pulverização são relativamente baixas, focar-se-á a pulverização perto do limiar e a cascata linear de colisões.

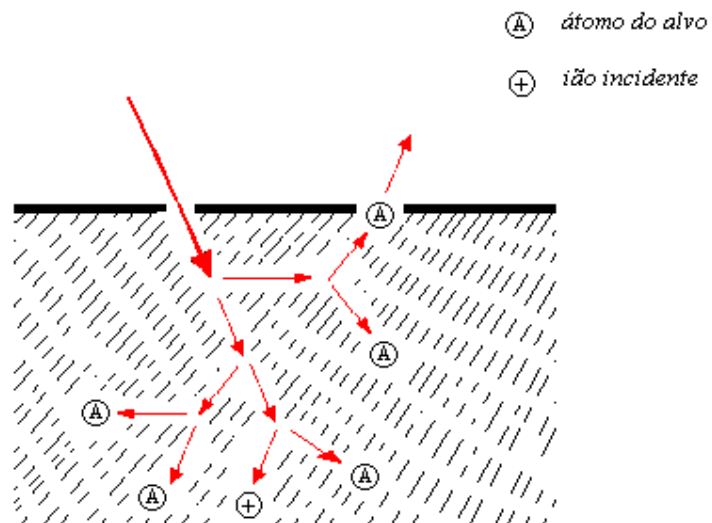


Figura 9 – Esquema de uma cascata linear de colisões. Redesenhado das referências [5, 7].

No processo de pulverização cascata linear de colisões somente uma pequena fração dos átomos pertencentes ao alvo é colocada em movimento. Esse movimento, que é uma sequência de colisões binárias resultante do choque de íons incidentes que acabam por ficar incrustados no alvo, cria um fluxo de átomos com distribuição isotrópica no interior do alvo, ver Figura 9. A distribuição dos átomos deixa de ser isotrópica para baixas energias de bombardeamento.

Neste processo, a barreira de superfície não exerce uma grande influência no desenvolvimento da cascata de colisões no interior do alvo. No entanto, para que um átomo da superfície seja pulverizado tem de vencer uma barreira de potencial característica do material do alvo. Os átomos pulverizados ao atravessarem a superfície perdem energia e sofrem um efeito semelhante à refração [5].

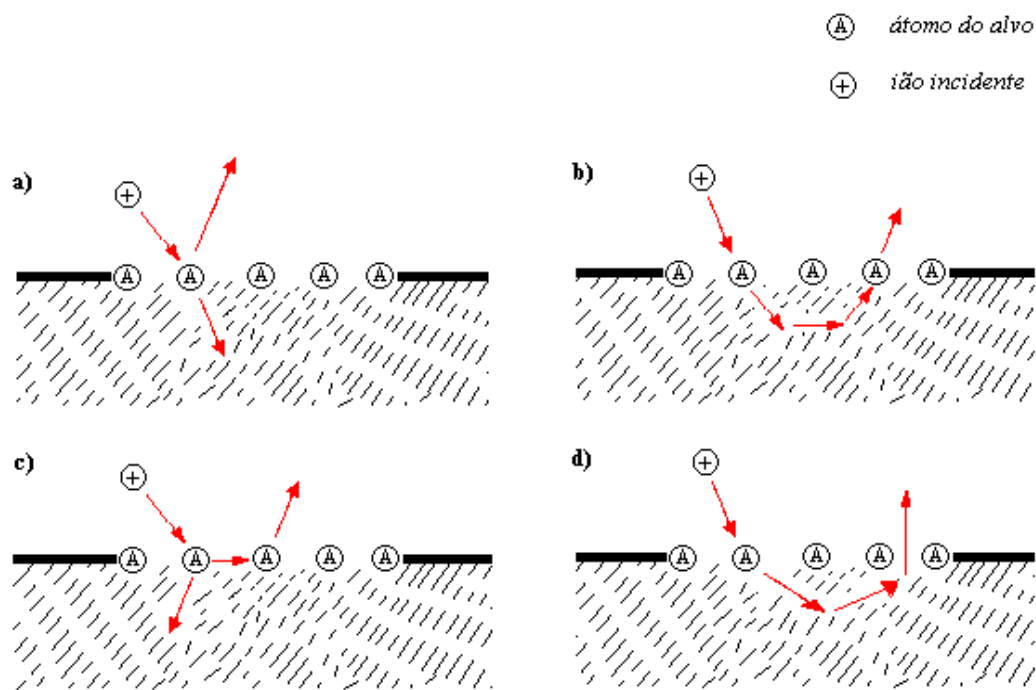


Figura 10 – Processos de pulverização possíveis para o regime de pulverização perto do limiar. (a) Pulverização directa por colisão de um ião rasante. (b) Pulverização à segunda colisão dispersiva, secondary recoil ejection. (c) Múltiplas colisões do projectil removendo um átomo da superfície por retroacção. (d) Após colocado em movimento um átomo da superfície sofre diversas colisões até ser pulverizado. Redesenhado das referências [5, 7].

O processo de pulverização perto do limiar acontece preferencialmente quando há incidência de iões leves e para energias de bombardeamento perto do limiar de pulverização. Nestas condições não se desenvolve cascata de colisões e a pulverização de átomos do alvo pode ser descrita por um conjunto de processos simples, esquematizados na Figura 10.

### 1.2.2 Filmes finos

Filmes finos têm sido produzidos desde o início da utilização de sistemas de vácuo, mas a deposição como meio de produção de filmes com fins tecnológicos estabeleceu-se nos últimos 40 anos.

Actualmente, os filmes finos possuem grande importância tecnológica em diversos sectores da indústria actual, em particular na indústria de semicondutores [8].

Os filmes finos desempenham uma função essencial nos dispositivos e circuitos integrados, podendo ser utilizados nas regiões activas de um dispositivo, na comunicação entre dispositivos, no isolamento de camadas condutoras, na protecção de superfícies do ambiente externo, tendo mais aplicabilidade nas tecnologias modernas desenvolvidas quer pela Física, quer pela Ciência dos Materiais. Os filmes finos podem ser condutores, semicondutores ou isolantes, e apresentam diversas funções. Contudo, os filmes devem apresentar características adequadas à sua utilização, tais como: espessura e composição química uniformes, poucos defeitos, baixa contaminação, boa aderência, baixa tensão, entre outras.

Geralmente as propriedades de um material na forma de filme diferem substancialmente das propriedades do mesmo material na sua forma maciça (“bulk”) devido à influência da superfície; a relação entre a superfície e o volume é muito maior no caso do filme. Por outro lado, as propriedades dos filmes são altamente dependentes dos processos de deposição.

Os processos de formação dos filmes podem ser divididos em duas classes fundamentais:

- a) crescimento dos filmes por reacção da superfície do substrato com reagentes presentes na superfície;
- b) crescimento dos filmes por deposição sem reacção com o substrato, estando esta classe subdividida em três grupos:

- b.1) deposição química a partir da fase vapor: neste processo, denominado CVD (Chemical Vapor Deposition), os filmes são formados pela reacção química de espécies convenientes na superfície do substrato.

- b.2) deposição a partir de líquidos, designado LPD (Liquid Phase Deposition): neste processo a espécie, em forma líquida, é gotejada e centrifugada sobre o substrato.

- b.3) deposição física a partir da fase vapor, PVD (Physical Vapor Deposition): neste processo as espécies do filme são arrancadas fisicamente de uma fonte, por efeito da temperatura (evaporação) ou por impacto de iões (*Sputtering*), e como

vapor se deslocam até o substrato onde se condensam na forma de um filme. O ambiente de processo é mantido em baixa pressão.

Neste trabalho a técnica de *sputtering* foi utilizada para a produção dos filmes finos, tendo sido descrita em detalhe nos parágrafos anteriores.

### 1.2.3 Filmes de $\text{TiO}_2$

O dióxido de Titânio ( $\text{TiO}_2$ ) é um dos óxidos metálicos mais estudados, e nestes anos mais recentes tem atraído muita atenção devido às suas propriedades químicas, eléctricas e ópticas [9,10]. O  $\text{TiO}_2$  existe em três estruturas cristalinas: rutilo (tetragonal), anatase (tetragonal) e broquite (ortorrômbico), sendo as duas primeiras mais comuns [9, 10, 11].

Contrastando com  $\text{TiO}_2$  amorfo, as estruturas cristalinas anatase e rutilo têm sido extensamente investigadas, devido principalmente a propriedades hidrofílicas e fotocatalíticas, com aplicações práticas na remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos, na eliminação de organismos patogénicos, na auto-limpeza e capacidade anti-fogging (prevenção da condensação da água em gotículas numa superfície) [9].

Várias técnicas de deposição como a deposição química a partir da fase vapor, CVD, deposição por laser pulsado, processamento sol-gel e a descarga por magnetron têm sido usadas para a produção de filmes finos de dióxido de titânio [11]. No entanto, a técnica de descarga por magnetron tem-se revelado bastante promissora, uma vez que permite a obtenção de filmes de  $\text{TiO}_2$  com elevada taxa de deposição e elevada qualidade, a temperaturas relativamente baixas [11], que para alguns tipos de substratos é preferível.

Há estudos que demonstram que o uso de diferentes substratos tem efeito nas propriedades nanocristalinas dos filmes de  $\text{TiO}_2$ . Os resultados indicam que a direcção do crescimento do filme é afectada pela natureza e orientação do substrato [11]. Neste trabalho, utilizou-se como substrato lâminas de vidro.

## 2 Sistema experimental

Neste capítulo descreve-se o sistema de vácuo em que se irá trabalhar. Descreve-se os equipamentos mais importantes do sistema, e foca-se de forma mais aprofundada em equipamentos que têm um papel preponderante na execução do trabalho experimental, nomeadamente os medidores de pressão e a balança de cristal de quartzo. Também na descrição do sistema dá-se ênfase à caracterização do cátodo magnetrão utilizado. Posteriormente aborda-se temas que estão relacionados directamente com o desenvolvimento do trabalho em si. No primeiro subcapítulo, é apresentado o *software* desenvolvido para controlar e monitorizar a fonte de alimentação do plasma. Neste subcapítulo explica-se a interacção entre a fonte de alimentação e o *software* desenvolvido. No subcapítulo seguinte fala-se dos *softwares* desenvolvidos para a monitorização da pressão e da taxa de crescimento do filme e sua espessura, três parâmetros essenciais no presente trabalho.

### 2.1 Descrição do sistema

O equipamento utilizado para obter alto vácuo tem por base um sistema de alto vácuo industrial, da marca BALZERS, modelo BAK 550, um modelo cujo sistema é composto por uma câmara de grandes dimensões e uma unidade de bombeamento acoplado à sua parte posterior, como podemos observar na Figura 11.

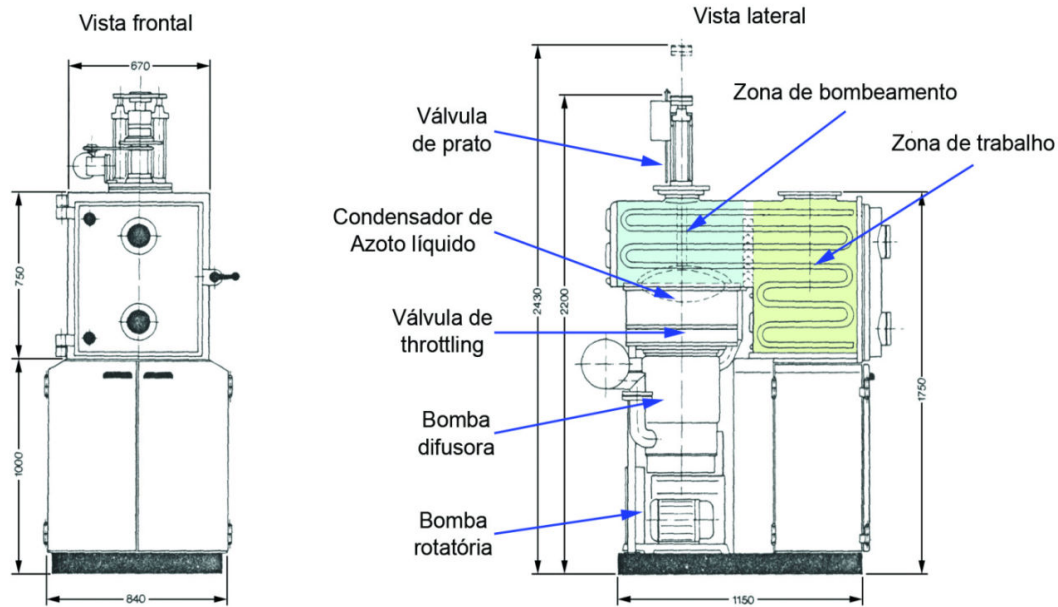


Figura 11 – Desenho do sistema SIDEBI: vista frontal e lateral, com cotagem em mm. Transcrito da referência [5].

A câmara de vácuo tem uma geometria cúbica, é feita de aço inoxidável com o interior polido. Na superfície externa existem tubagens de circulação de água que permitem arrefecer a câmara ou então realizar *baking*, pela circulação de água fria ou quente. A câmara está dividida em duas zonas: a Zona de trabalho e a Zona de conexão às unidades de bombeamento, como representa a Figura 11. O volume total da câmara é de 320 litros. Existem ainda duas entradas na base, uma das quais faz a ligação à Bomba Rotatória, por onde se faz o vácuo primário.

A zona de trabalho tem um volume de aproximadamente 185 litros e as suas dimensões são de  $530\text{mm} \times 530\text{mm} \times 650\text{mm}$ . O sistema possui 32 entradas, das quais 21, estão na base da zona de trabalho e tem  $32,5\text{ mm}$  de diâmetro. As restantes estão distribuídas pelas paredes laterais, tecto e porta da câmara. A porta da câmara é de abertura lateral, contendo uma parede dupla para além de uma janela espessa de vidro *Pirex*.

O sistema de bombeamento acoplado à câmara de vácuo, é composto por uma Bomba Rotatória marca BALZERS, modelo DUO100, com um débito de  $2,8 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  ( $100 \text{ m}^3 \cdot \text{h}$ ) a uma pressão de  $10^5 \text{ Pa}$  que permite atingir o vácuo



primário. Para o alto vácuo, usa-se uma bomba difusora BALZERS modelo DIF5.000, com débito de  $5 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  ( $5000 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1}$ ) a uma pressão de  $1,33 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ .

### 2.1.1 Sistema de vácuo

No sistema de vácuo as entradas de Árgon e Azoto, são efectuadas por dois fluxímetros de leitura digital, calibrados para estes gases. Estes fluxímetros permitem fluxos de até  $1,92 \times 10^{-1} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  (115 SCCM) para ambos os gases, e têm uma resolução de  $1,6 \times 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  (0,1 SCCM).

As ligações de vácuo da bomba rotatória à câmara, ao *backup* da bomba difusora e ao sistema de vácuo diferencial da válvula de prato são efectuadas por válvulas electropneumáticas. O controlo da entrada de ar no sistema também é feito por uma válvula electropneumática. A ligação da bomba difusora à câmara é efectuada por uma válvula de prato, o estrangulamento do bombeamento do sistema é efectuado por uma válvula de alhetas montada entre a válvula de prato e a trapa de Azoto líquido. As leituras das pressões na câmara são efectuadas por um Pirani e um Penning, e a pressão no *backup* da bomba difusora por um segundo Pirani. A Figura 12 apresenta simbolicamente as ligações do sistema de vácuo.

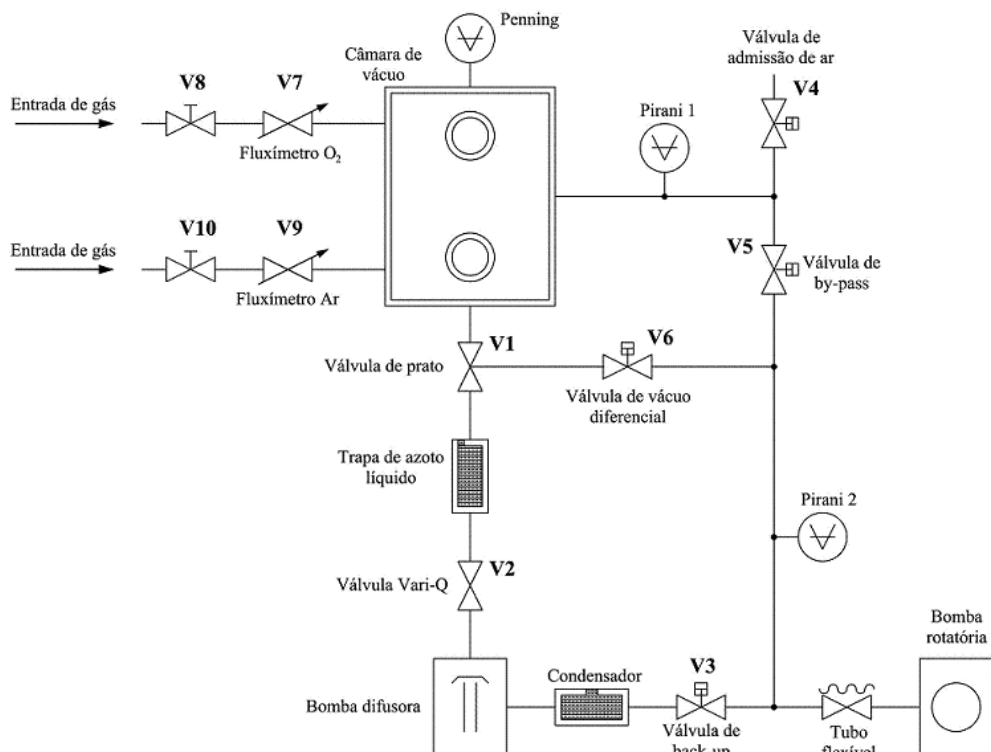


Figura 12 – Esquema das ligações do sistema. Transcrito da referência [5].

O controlo da pressão da descarga, tanto para o estudo da descarga como para a obtenção de filmes é efectuado através de um compromisso entre, o estrangulamento do bombeamento da difusora através da válvula de alhetas situada entre a bomba difusora e a câmara e a introdução do gás através do fluxímetro [5].

### 2.1.1.1 Medidores de pressão

Como foi dito anteriormente, há três medidores de pressão, dois Piranis do tipo PRL 10 e um Penning P25-K, todos da Edwards, que estão ligados a uma unidade de leitura Edwards 1500. Esta unidade permite fazer ligação a registadores exteriores. Essa ligação é feita através de duas saídas analógicas, **A** e **B**, com dois canais cada. As tensões de saída desses quatro canais estão relacionadas com as pressões lidas pelos medidores. A relação entre a tensão de saída e a pressão lida por cada medidor é dada pelas curvas de calibração fornecidas pelo fabricante.

As pressões medidas pelos dois Piranis são fornecidas pela saída **A**, estando dividida em dois canais, cada canal está ligado a um Pirani. A gama de valores medidos varia da pressão atmosférica,  $10^5 Pa$ , até o limite do vácuo primário,  $10^{-2} Pa$ . A tensão de saída dos canais varia entre os  $-10 V$  e os  $10 V$ , com uma resolução de  $1 mV$ .

A pressão medida pelo Penning é fornecida pela saída **B**, estando esta saída dividida em dois canais, canal 1 e canal 2. Cada canal fornece tensões de saída entre  $0V$  e  $10V$ , com resolução de  $1 mV$ . A variação de tensão nos canais 1 e 2, corresponde às variações de pressão, que para o canal 1 varia entre  $10^{-2} Pa$  e  $10^{-4} Pa$  e para o canal 2 entre  $10^{-4} Pa$  e  $10^{-6} Pa$ .

### **2.1.1.2 Balança de cristal de quartzo**

Para a medição da taxa de deposição no substrato e da espessura do filme que aí se forma foi utilizada uma balança de cristal de quartzo, Maxtek TM200.

Pelos mostradores do Maxtek, podemos controlar o crescimento do filme durante todo o processo de deposição, através dos valores da espessura do filme e da taxa de deposição. Permite também, caso se pretenda, obter uma espessura específica. Para isso existe um *shutter* colocado no interior da câmara que se fecha sobre o porta substratos quando se atinge o *setpoint* de espessura pretendido.

O Maxtek TM200 em específico tem dois *shutters*, que pode ser programado para dois *setpoints* diferentes. O intervalo de valores para a espessura varia entre 0 e  $999,9 K\text{\AA}$  e para a taxa de deposição varia entre 0 e  $999 \text{\AA}/s$  [12].

A medição é feita por um cristal de quartzo de  $1,40 cm$  de diâmetro e  $0,028 cm$  de espessura, que se encontra no interior da câmara, ver Figura 13. As medidas são feitas porque o cristal é colocado em vibração mecânica por um oscilador externo com uma frequência própria de  $6 MHz$ , e quando há adição de massa há consequentemente alteração da frequência de oscilação do cristal [2]. Neste caso em concreto, ela diminui. Pela variação de frequência calculada e sabendo a densidade do filme criado sobre o cristal é possível saber a sua espessura.



Figura 13 – Cristal de quartzo.

Para que se tenha maior exactidão na medição da espessura do filme, é necessário introduzir valores relacionados com a impedância acústica e densidade do material a depositar. Neste caso trabalhamos com Titânio, que de acordo com os valores fornecidos pelo fabricante, deverá ser introduzido  $14,06 \times 10^5 \text{ g cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  para a impedância acústica e  $4,5 \text{ g cm}^{-3}$  para a densidade [12].

### **2.1.2 Cátodo magnetrão**

Na descarga, é no cátodo que se aplica a tensão, sendo a diferença de potencial mantida entre o cátodo, que está a negativo, e a sua blindagem e também à câmara, que estão ambas à massa. Na Figura 14, pode-se ver em pormenor os constituintes do cátodo e seus posicionamentos. Um cátodo de magnetrão é constituído: pelo corpo, por um sistema magnético, pelo alvo, pela blindagem e suporte isolador, sendo também necessário arrefecimento a água [5].

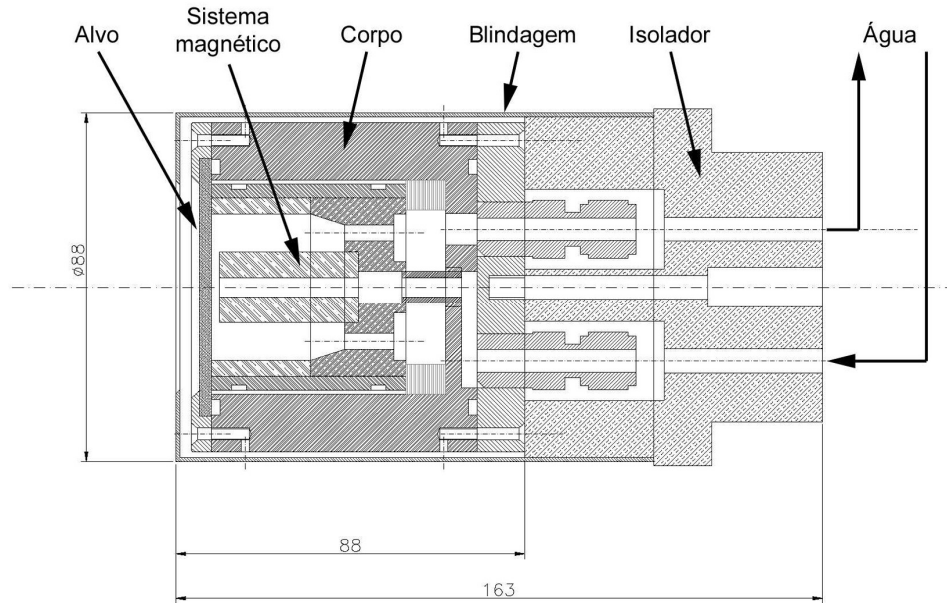


Figura 14 – Desenho do cátodo em corte, com cotagem em mm. Transcrito da referência [5].

O sistema magnético que se encontra no interior do cátodo, logo atrás do alvo, é um sistema móvel. Pode descolar-se entre 0 e 10 *mm* de distância em relação ao alvo, fazendo com isso, variar o campo magnético, influenciando o grau de ionização da descarga.

Devido às altas temperaturas que o cátodo pode atingir é necessário arrefecê-lo com um circuito contínuo de água. A ligação ao cátodo e a passagem é feita por um tubo de Teflon com 6 mm de diâmetro cuja entrada/saída na câmara são feitas através de flanges com interface GyroLock. A entrada e saída de água do cátodo também é feita com interfaces GyroLock soldadas a uma flange de adaptação ao corpo do cátodo. Para que não haja corrosão dos magnetos, existe no circuito de passagem de água um recobrimento, o que garante muito maior duração dos magnetos. Os tubos de passagem de água são de Teflon, porque este material é um bom isolador eléctrico, possui uma baixa taxa de desgasificação em vácuo e tem boa resistência mecânica.

Os alvos utilizados neste cátodo têm forma de disco com 65 *mm* de diâmetro e 3 *mm* de espessura.

O material escolhido para execução das peças do cátodo foi o Aço Inox AISI 316, devido ao facto de não ter propriedades magnéticas e portanto não interferir com o circuito magnético do cátodo [5].

## 2.2 Controlo da fonte de alimentação do plasma

A fonte de alimentação utilizada para alimentar o plasma durante a descarga é uma fonte de corrente contínua da Huttinger, modelo PDG 10.000 DC. Esta debita uma potência máxima de  $10\text{ kW}$ , e os seus limites de trabalho, mediante a modo escolhido de limitação, são  $1000\text{ V}$  para a tensão e  $10\text{ A}$  para a corrente.

A comunicação entre a fonte e o computador é feita pela porta comunicação série RS-232, utilizando a porta de série *COM19*. Antes de ligar-se a fonte para iniciar a descarga é necessário constatar se opção da porta de saída está correcta, neste caso RS-232. Ligando a fonte, introduz-se os valores limite de tensão, potência e corrente em que se pretende que a fonte trabalhe. A fonte nunca debitará mais do que os valores escolhidos para cada um dos parâmetros.

O controlo da fonte de alimentação e sua monitorização é feito através de um *software* desenvolvido especialmente para o efeito. Este *software* foi desenvolvido utilizando a linguagem de programação LabVIEW, uma linguagem baseada no modelo de fluxo de dados (*dataflow*), contrastando com as linguagens de programação baseadas em texto, tornando-a mais funcional para a aquisição de dados e sua manipulação.

Na Figura 15 está representada a interface do *software* desenvolvido para controlo e monitorização da fonte de alimentação, e a respectiva legendagem. Na interface pode-se ver os parâmetros que interagem com o utilizador (parâmetros de entrada) e os parâmetros que serão monitorizados (parâmetros de saída).

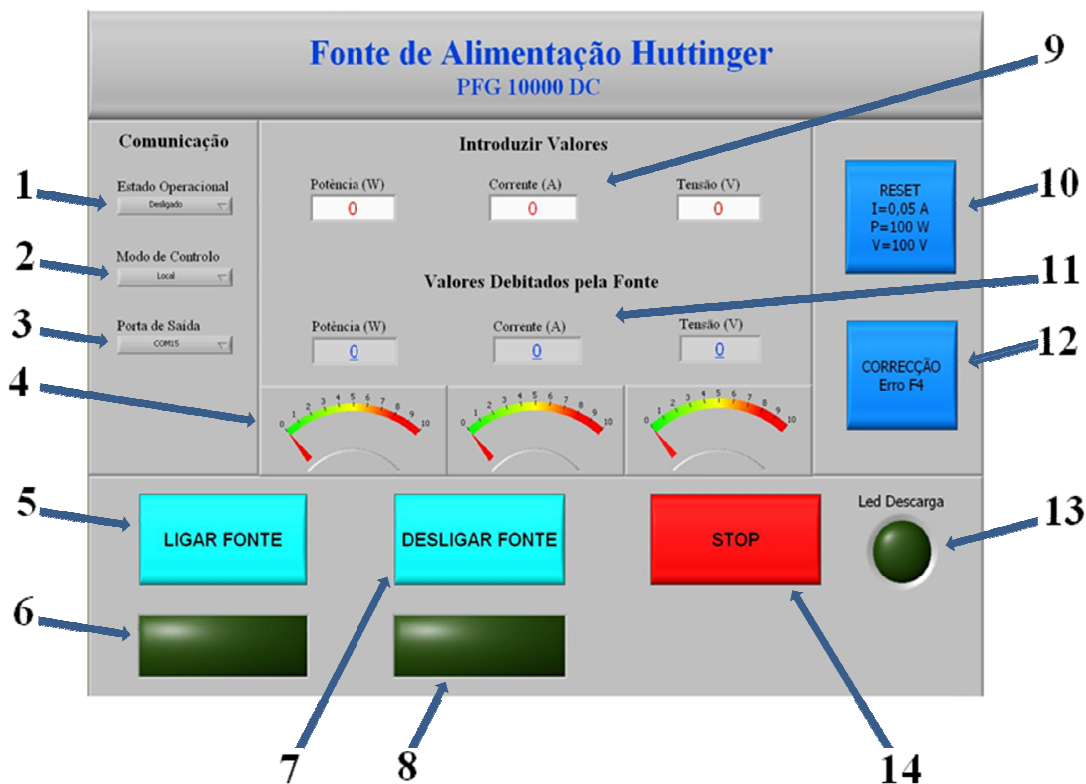


Figura 15 – Interface do software da fonte de alimentação.

1. Botão tipo menu *Ring* que indica o estado actual da fonte. Indica se a fonte está ligada ou desligada.
2. Botão tipo menu *Ring* que permite comutar o modo de controlo da fonte. As opções para o modo de controlo são: *Local*, *Real-Time*, *Remote*, *RS-232* e *RS-485*.
3. Botão tipo menu *Ring* que permite escolher a porta de comunicação para conexão com a fonte. As portas série disponíveis são a *COM19*, *COM20*, *COM21* e *COM22*.
4. Mostradores analógicos, que indicam os valores de potência, corrente e tensão debitados pela fonte. Possuem uma escala auto-ajustada aos valores introduzidos, de forma a identificar-se facilmente qual o parâmetro que está a limitar a descarga.
5. Botão *Ligar Fonte*, que permite ligar a fonte de alimentação.
6. *Led* associado ao botão *Ligar Fonte*, acendendo-se quando a fonte está ligada.
7. Botão *Desligar Fonte*, que permite desligar a fonte de alimentação.

8. *Led* associado ao botão *Desligar Fonte*, acendendo-se quando a fonte está desligada.
9. Controlador que permite introduzir os valores limite de potência, corrente e tensão.
10. Botão que coloca a potência, corrente e tensão a valores predefinidos. Neste caso em concreto, a corrente, a potência e a tensão passam a 0,05 A, 100 W e 100 V respectivamente.
11. Mostradores digitais que mostram os valores de potência, corrente e tensão debitados pela fonte (valores da descarga).
12. Botão que corrige e avisa ao utilizador que a corrente debitada pela fonte é inferior a 10% da corrente máxima definida. Quando isto acontece, não é possível visualizar a interface da fonte, podendo este erro ser anulado se pressionar-se a tecla F4 da fonte.
13. *Led Descarga* acende-se quando há uma descarga em curso.
14. Botão *STOP* interrompe de imediato o programa, desligando a fonte.

A parte principal do *software* é descrita no fluxograma da Figura 16. Neste caso o programa já está a correr e os parâmetros inicializados. Parte-se do ponto em que o programa espera pela indicação do operador, para ligar-se a fonte. Com a fonte ligada, existe várias opções que podem ser tomadas. Para o Modo de Controlo, Porta de Saída e Estado da fonte, foi programado que caso sejam bem inicializados (que é o caso para estarmos nesta parte do programa) os seus parâmetros não são alterados. Isto tem particular interesse, pois se as opções para Modo de Controlo e Porta de Saída sejam erradamente alteradas, o programa pára por erro de comunicação com a fonte. Caso o operador introduza um valor de Tensão, Corrente e/ou Potência, esse(s) valor(es) serão transmitidos à fonte. Quando estiver em curso uma descarga (Corrente > 0), será lido da fonte os valores de Tensão, Corrente e Potência. Caso se desligue a fonte, actualiza-se os parâmetros para a fonte desligada, se não, continua o ciclo de acções correspondentes à fonte ligada.



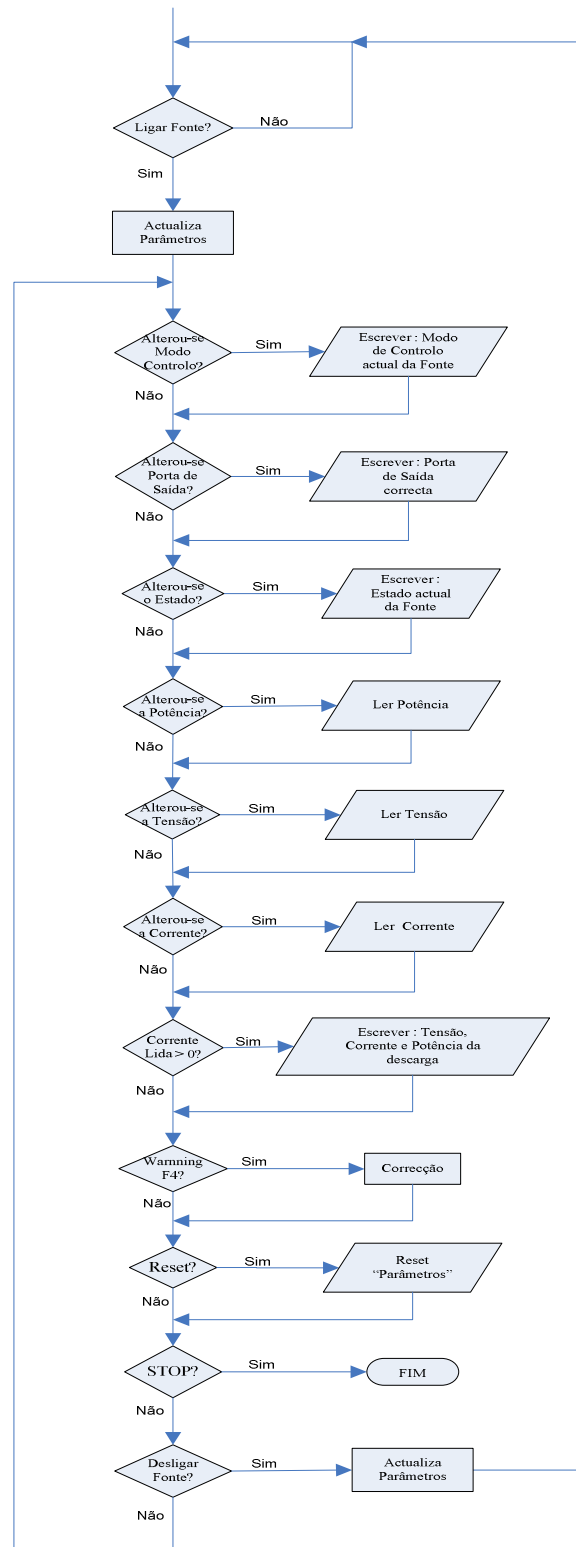


Figura 16 – Fluxograma parcial do *software* da fonte de alimentação.

## 2.3 Monitorização da pressão e da taxa de crescimento do filme

Os *softwares* para a medição da pressão no sistema, e para a taxa de deposição e espessura do filme, já estavam implementados. Para este trabalho foi somente feito uma actualização, incorporando a opção *DAQ Assistant*. Esta foi a única alteração feita, que simplificou e optimizou os *softwares*.

Antes, para a conexão aos equipamentos de medida era utilizada uma placa Keithley DAS-1602. Actualmente a conexão é feita através de uma placa de aquisição de dados USB 6008, da *National Instruments (NI)*. Esta placa recebe e envia sinais a partir dos 32 pinos que possui, 16 analógicos e 16 digitais. As estradas analógicas têm a capacidade de ler tensões entre  $\pm 10\text{ V}$ .

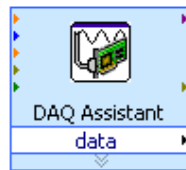


Figura 17 – Ícone do *DAQ Assistant*.

Em relação ao programa, retirou-se o código que controlava a antiga placa e colocou-se um novo VI (Virtual Instrument), *DAQ Assistant*, representado na Figura 17. Nem o LabVIEW, nem a placa trazem esta opção, sendo necessário fazer *download* dessas rotinas na *webpage* da *NI*. Ao instalar-se o ficheiro, o ícone da Figura 17 faz a associação à placa de aquisição USB 6008. De cada vez que se irá criar uma interface que interaja com a placa é necessário formatar esta opção, escolhendo que tipo de sinal se irá adquirir, havendo várias opções, como tensão, corrente, resistência, frequência, entre outros. Neste caso é escolhida tensão, e deverá referir-se se o sinal medido em *volts* é em relação à terra ou em relação a outro sinal que entra no pino referenciado como terra. Para o caso da leitura do Maxtek, faz-se a diferença entre dois sinais recebidos do equipamento. No caso do Controlo de pressão os sinais são medidos em relação à terra, havendo quatro sinais, dois do *Penning* e um de cada *Pirani*.

A seguir é apresentado a interface do *software*, ver Figura 18. O código que monitoriza o controlo de pressão é independente do que monitoriza a taxa de deposição e espessura, correndo ambos em paralelo, e com a opção de trabalhar-se só com um deles à escolha. Este *software* já está incorporado no código do *software* de controlo final que irá controlar todo o sistema.

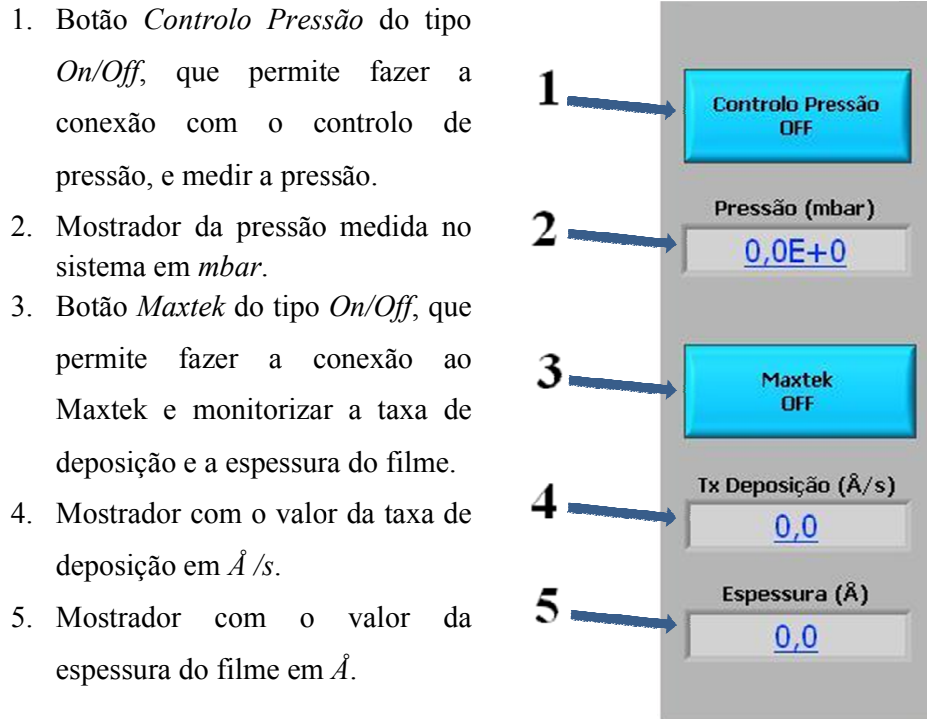


Figura 18 – Interface do *software* do controlo da pressão e Maxtek.

### **3 Porta substratos**

O objectivo inicial que este trabalho se propõe é controlar a temperatura e polarizar um porta substratos construído de propósito para o efeito. Este capítulo inicia-se com uma descrição do porta substratos, em que se aborda os seus aspectos mais relevantes para o trabalho experimental, sendo que os outros dois assuntos abordados são o controlo de temperatura e controlo da polarização. Para o controlo da temperatura, fala-se dos aspectos principais do controlador de temperatura para o objectivo do trabalho, seguindo a explicação do *software* desenvolvido para o seu controlo. Para a polarização, aborda-se a fonte utilizada para a polarização do porta substratos e explica-se o *software* desenvolvido para controlá-la.

#### **3.1 Descrição do porta substratos**

O porta substratos utilizado para este trabalho foi maquinado na oficina do Departamento de Física. Trata-se de uma peça em aço inoxidável 316, não magnético para não interferir na descarga. Foi desenhado de forma a adaptar-se às experiências que se quer realizar.

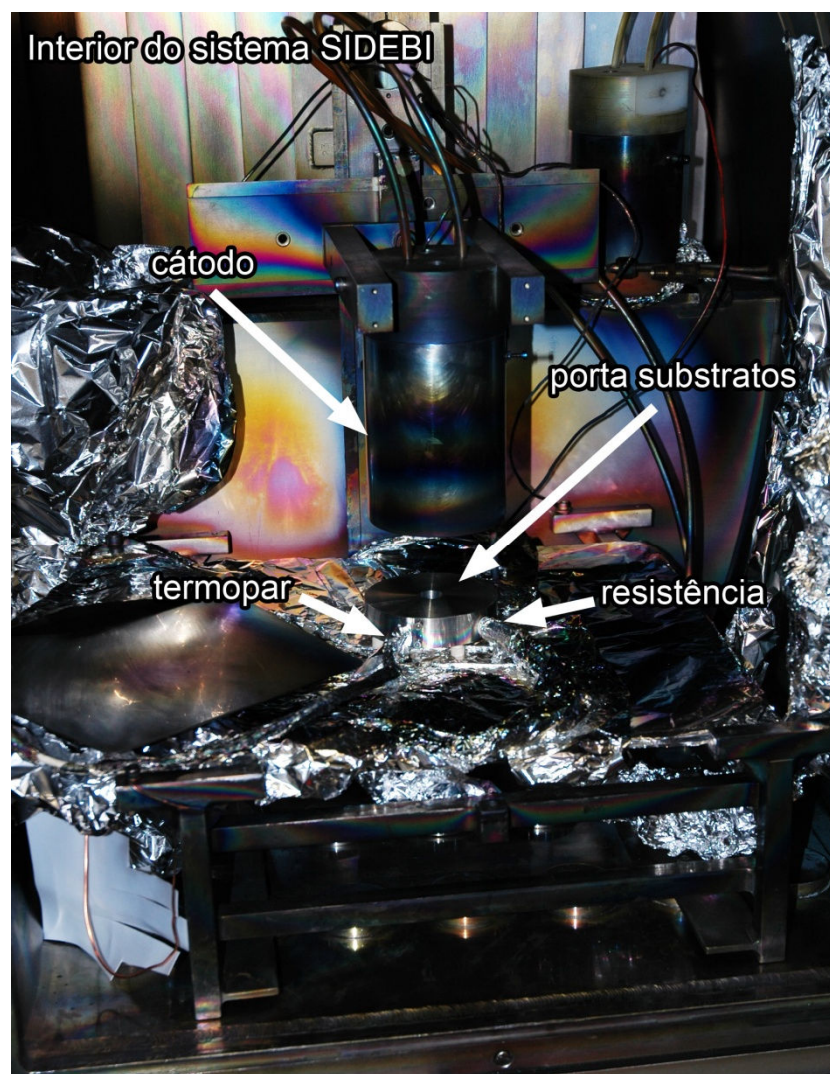


Figura 19 – Fotografia do interior da câmara, em que podemos ver a montagem do porta substratos.

O porta substratos possui uma forma cilíndrica, com 88 *mm* de diâmetro e 22 *mm* de altura. É atravessado por um buraco cilíndrico de 16 *mm* de diâmetro, o que permite que seja feita a medição da espessura pelo cristal de quartzo, pois ao colocar-se o porta substratos sobre o cristal, este não será tapado. Na base inferior existem perfurados quatro orifícios idênticos, que servem de pés de apoio, e que são revestidos em cerâmica com baixa condutividade térmica, para que não haja dissipação de calor. O aquecimento é feito por uma ou duas resistências, que são colocadas em dois furos cilíndricos posicionados em lados opostos da face lateral (a uma distância angular de 180° na parte lateral do porta substratos). Com essa disposição, as

resistências estarão opostas uma à outra, acreditando tornar-se mais eficaz o aquecimento do porta substratos. Estes furos cilíndricos onde se coloca as resistências têm um diâmetro de 6,25 *mm* e uma profundidade de cerca de 52 *mm*. Para que quando se faça vácuo, possa haver desgasificação dentro dos furos das resistências, fez-se na base do porta substrato um orifício que atravessa cada um desses furos. Na superfície lateral há um orifício de 1,45 *mm* de diâmetro e 7 *mm* de profundidade, onde se coloca o termopar. O seu volume é  $1,26 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ .

A resistência de aquecimento utilizada foi fabricada pela *Watlow*, é do tipo 0832K *Firerod*, e tem um valor de 270  $\Omega$ . Tem um diâmetro de 6,25 *mm* e um comprimento de 51,1 *mm*. Pode trabalhar até uma tensão máxima de 240 *V* e uma corrente de 4,4 *A*. De acordo com as especificações a temperatura máxima que o revestimento da resistência suporta é de 750  $^{\circ}\text{C}$  [13].

## 3.2 Controlo de temperatura

O controlador de temperatura utilizado neste trabalho foi o controlador CAL 3300 da empresa *CAL Controls*. É compatível com 9 tipos de termopares diferentes e com a resistência de aquecimento PT100/RTD-2. A medida é feita em graus Celsius ou em graus Fahrenheit, com uma resolução de uma unidade ou de uma décima. Além de adquirir temperaturas, permite também controlar aquecimento através da opção *Setpoint*. O controlo do aquecimento utiliza os parâmetros de *feedback*, PID, *proportional-integral-derivative*, para uma melhor estabilização da temperatura desejada.

Outra vantagem deste controlador é poder-se conectar a computadores. A conexão é feita pelo protocolo MODBUS, sendo as portas séries RS232 ou RS485 os meios físicos de conexão. O controlador possui um programa próprio para fazer a conexão com computadores, o CALCOMMS, mas também é compatível com outros *softwares*. Para fazer-se a interface do LabVIEW e o controlador já existem VIs que seguem o protocolo do MODBUS. Essas VIs podem ser encontradas na *webpage* da *National Instruments*, assim como os procedimentos a seguir. Mas para o controlador estar apto para comunicar com computadores é necessário incorporar o dispositivo COMMS, cuja aquisição é feita em separado.

O controlador possui 4 níveis de opções, e com incorporação do dispositivo COMMS aparece um quinto nível, o nível C. Este nível dá as opções para a escolha do endereço de comunicação com a rede, da taxa de transmissão em *bits/seg* dos dados com o computador, do formato dessa transmissão e a opção de *Debug*, em que se pode ver no mostrador os dados transmitidos e recebidos.

Neste trabalho a comunicação foi feita por RS-232 e utilizou-se o termopar tC K, feito de Crómio e Alumínio, com um intervalo de medida que vai dos -50 °C aos 1200 °C [14].

O controlo de aquecimento é efectuado através do accionamento de um relé de estado sólido, que fecha e abre um circuito montado para alimentar as resistências de aquecimento. Enquanto não atingirmos o *setpoint*, o controlador dá tensão ao relé, mantendo o circuito fechado.

### **3.2.1 Interface com o PC**

A interface do *software* desenvolvido que interage com o controlador de temperatura está representada na Figura 20, com a respectiva legendagem. O programa permite introduzir o *setpoint* de aquecimento pretendido e monitorizar a temperatura do porta substratos.

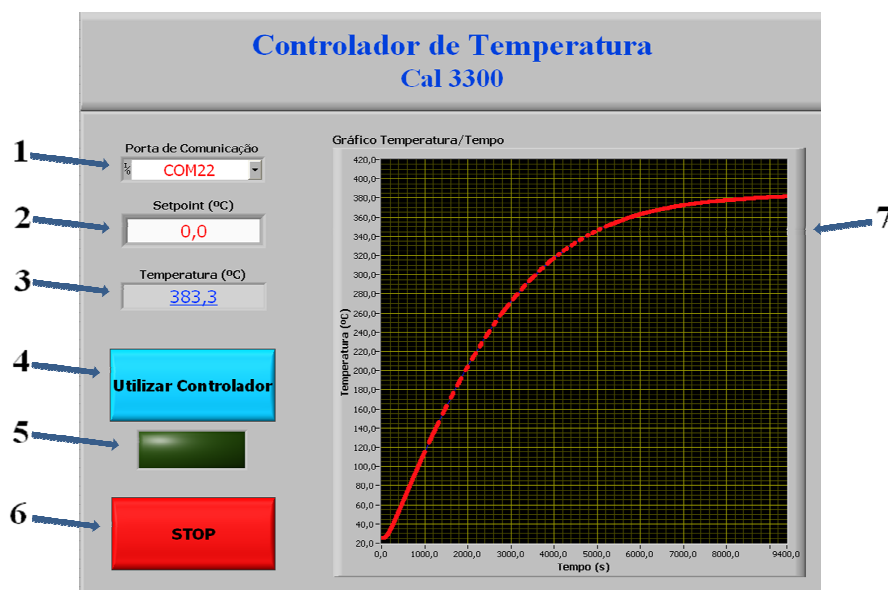


Figura 20 – Interface do software que controla o controlador de temperatura.

1. Botão tipo menu *VISA* que permite escolher a porta de comunicação para a conexão com o controlador de temperatura. As portas série disponíveis são a *COM19*, *COM20*, *COM21* e *COM22*.
2. Controlador que permite introduzir o *Setpoint* da temperatura de aquecimento desejada em graus Celsius.
3. Mostrador digital que mostra o valor em graus Celsius de temperatura medida a cada 1 segundo.
4. Botão *Utilizar Controlador*, permite fazer a conexão com o controlador de temperatura, iniciando a aquisição da temperatura e a contagem do tempo, e possibilitando introdução de *Setpoint*. Enquanto não for accionado este botão, a interface do programa está em *standby*.
5. Led *Utilizar Controlador*, acende-se quando o respectivo botão for accionado, indicando que se está a utilizar o controlador.
6. Botão *STOP* interrompe de imediato o programa, parando a aquisição de temperatura e do tempo, e se for o caso, desligando o circuito de fornecimento de potência para aquecimento do substrato.



7. Gráfico *Temperatura/Tempo*, que está em constante actualização da aquisição da temperatura e respectivo tempo.

Na Figura 21 está representado o fluxograma da parte de aquisição da temperatura e introdução do *Setpoint* deste *software*. São os dois parâmetros principais da interface com o controlador de temperatura. Assume-se que a comunicação foi correcta e que já se accionou o botão *Utilizar Controlador*.

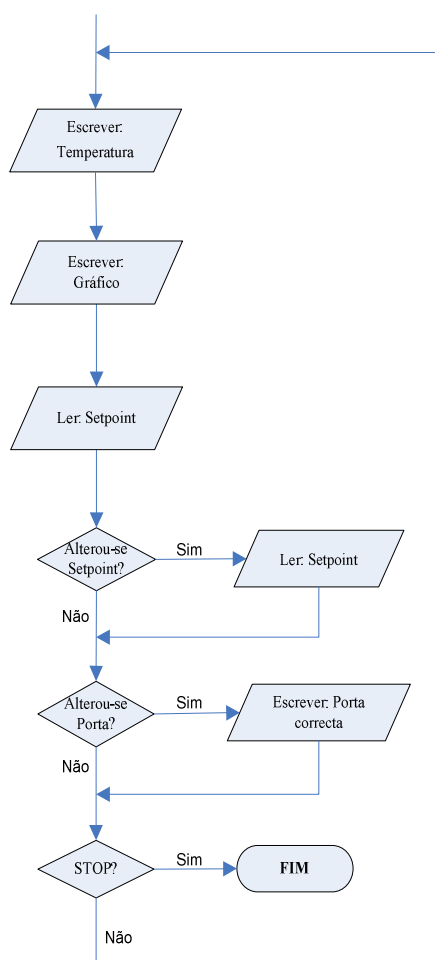


Figura 21 – Fluxograma parcial do *software*.

### 3.3 Controlo da polarização

O controlo da polarização do porta substratos foi implementado no *software* com a opção de utilização de uma das fontes da Huttinger disponíveis.

A comunicação entre a fonte e o computador é feita por uma porta de comunicação série, RS-232, através de uma porta *COM*. Antes de se ligar à fonte para iniciar a descarga é necessário constatar se a opção da porta de saída está correcta, neste caso, RS-232. Ligando a fonte, introduz-se o valor limite da tensão de polarização que queremos.

#### 3.3.1 Interface com o PC

A interface do *software* desenvolvido que permite o controlo e monitorização da fonte de polarização está representado na Figura 22, com a respectiva legendagem. Nesta interface pode-se ver os parâmetros que interagem com o utilizador e os parâmetros que serão monitorizados.

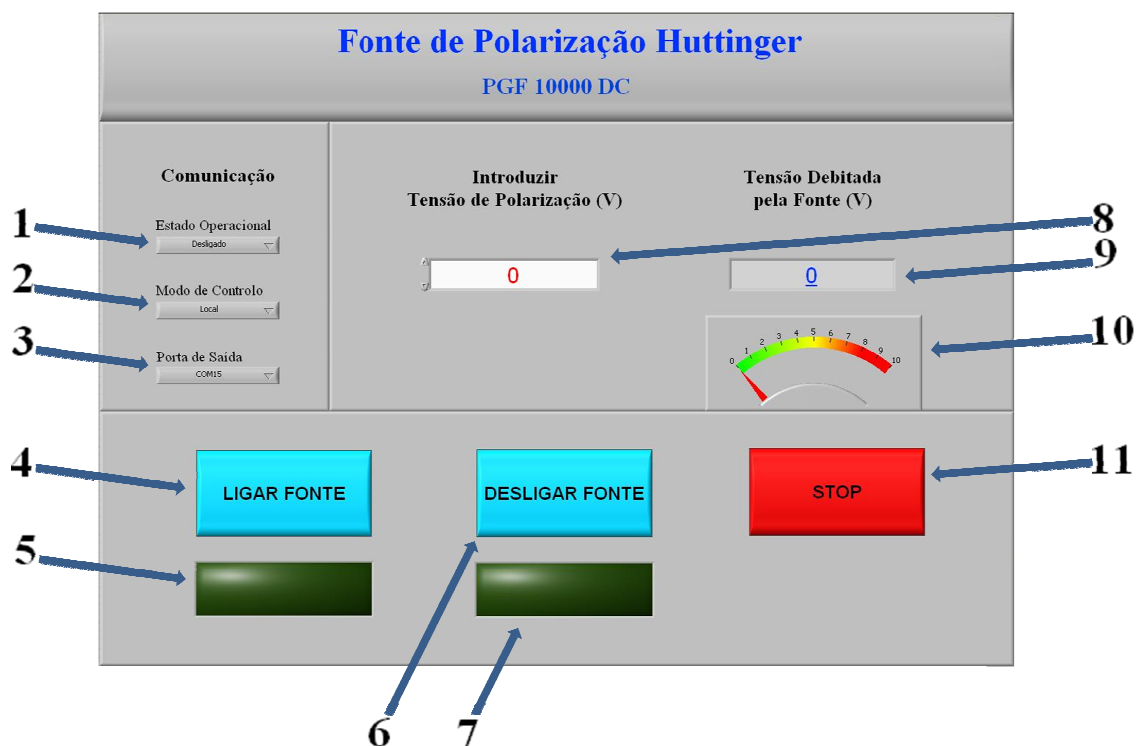
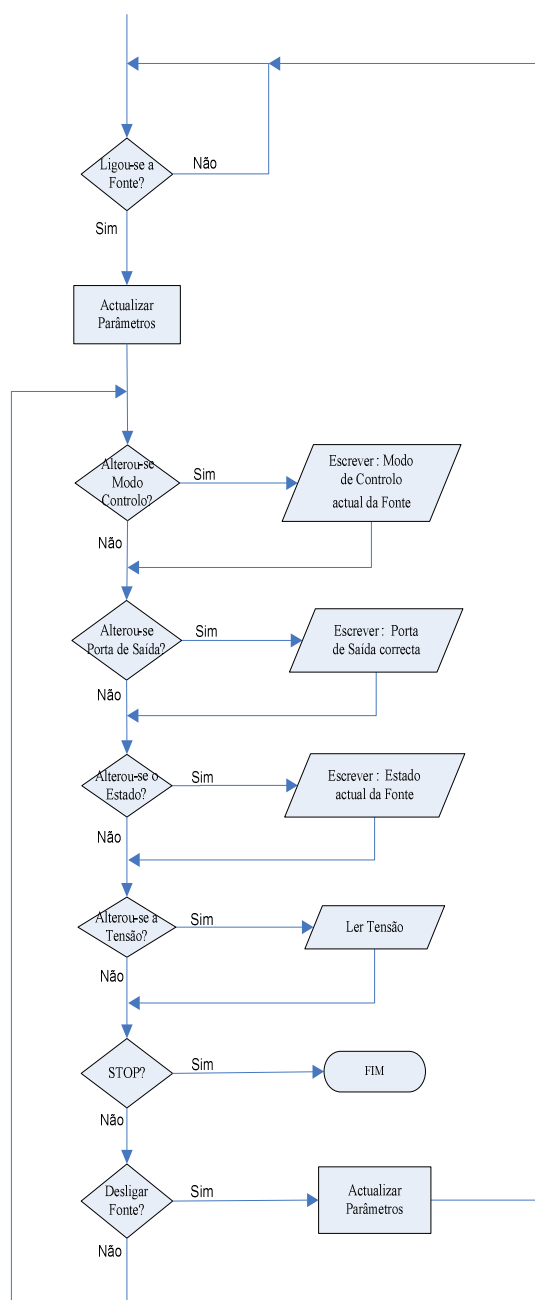


Figura 22 – Interface do *software* da fonte de polarização.

1. Botão tipo menu *Ring* que indica o estado actual da fonte. Indicando se a fonte está ligada ou desligada.
2. Botão tipo menu *Ring* que permite comutar o modo de controlo da fonte. As opções para o modo de controlo são: *Local*, *Real-Time*, *Remote*, *RS-232* e *RS-485*.
3. Botão tipo menu *Ring* que permite escolher a porta de comunicação para conexão com a fonte. As portas série disponíveis são a *COM19*, *COM20*, *COM21* e *COM22*.
4. Botão *Ligar Fonte*, permite ligar a fonte.
5. *Led* associado ao botão *Ligar Fonte*. Acende-se quando a fonte está ligada.
6. Botão *Desligar Fonte*, permite desligar a fonte.
7. *Led* associado ao botão *Desligar Fonte*. Mantém-se aceso enquanto a fonte está desligada.
8. Controlador que permite introduzir o valor limite da tensão de polarização pretendido.
9. Mostrador analógico, que indica o valor da tensão de polarização debitada pela fonte.

10. Mostrador analógico, que indica o valor da tensão de polarização debitada pela fonte.  
Possui uma escala auto-ajustada ao valor introduzido.
11. Botão *STOP*, interrompe de imediato o programa, desligando a fonte.

O fluxograma esquematizado na Figura 23, representa a descrição do *software* a partir do ponto em que as inicializações já estão feitas, e espera-se indicação para ligar a fonte. No caso de se ligar a fonte, o processo é idêntico ao *software* da fonte de alimentação já explicado. Caso seja alterado o Modo de Controlo, Porta de Saída e Estado da fonte, volta a ser atribuída a opção correcta. Caso o operador introduza um valor de Tensão de polarização, o valor é transmitido à fonte. Caso se desligue a fonte, actualiza-se os parâmetros para a fonte desligada, se não, continua o ciclo de acções correspondentes à fonte ligada.

Figura 23 – Fluxograma parcial do *software*.

## 4 Automatização da produção de filmes finos

O objectivo principal do trabalho é conceber um *software* que controle e monitorize os parâmetros da descarga, a temperatura e a tensão aplicada ao porta substratos. Este *software*, que será uma integração de todas as rotinas que incorporam os *softwares* desenvolvidos, descritos anteriormente, será descrito neste capítulo. No subcapítulo a seguir serão apresentados e discutidos resultados de experiências efectuadas de forma independente com intuito de verificar a funcionalidade quer do *software*, quer do porta substratos. As experiências efectuadas tinham como objectivo a caracterização da evolução da temperatura de aquecimento em relação ao tempo, a caracterização da temperatura com a potência fornecida à resistência de aquecimento, e a produção de filmes de  $\text{TiO}_2$  com aquecimento de substrato.

### 4.1 Integração do software

O *software* final tem por base a integração dos *softwares* descritos nos capítulos anteriores. Basicamente, do ponto de vista da programação, foram adaptados os códigos individuais de cada *software* já desenvolvido. Tomou-se sim em atenção, o modo como o código final iria ser executado, uma vez que a programação por eventos, com várias rotinas a correr, força um processamento paralelo. Estas rotinas que correm em paralelo e que interagem com o *hardware*, se não forem optimizadas na utilização dos recursos causam interrupções do programa.

A programação efectuada, permite trabalhar-se com parâmetros de controlo do equipamento pretendido, quer em simultâneo com outros parâmetros de controlo, quer de forma individual, possibilitando assim que só se execute o código do aparelho escolhido. Na montagem efectuada, poderá haver sempre a possibilidade de uma ou mais portas de comunicação em série que não estejam conectadas, sendo que nesta situação, ao executar-se o código, haverá erro devido à comunicação, terminando o programa. A possibilidade de escolher os parâmetros de controlo traz a vantagem de

evitar este tipo de erros. A contagem do tempo é local, havendo contagens para cada controlo, excluindo a opção da polarização.

Por haver demasiados objectos visíveis na interface optou-se por separá-la em 2 *tab's* (ver Figura 24), em que a *tab* principal apresenta o controlo e a monitorização de todos os parâmetros e gráficos com as medições efectuadas, estando na segunda *tab* a tabela de dados, que permite acompanhar vários parâmetros que se vão adquirindo. Estas opções tornam a interface mais cómoda e funcional para o utilizador para a aplicação que se destina.

Na Figura 24 está representada a interface do *software* final, e a respectiva legendagem. Na interface pode-se ver os parâmetros que interagem com o utilizador e os parâmetros que serão monitorizados. Muitos dos ícones e respectivos parâmetros são repetidos das interfaces dos outros *softwares*. Para esses casos não será feita uma descrição tão pormenorizada.

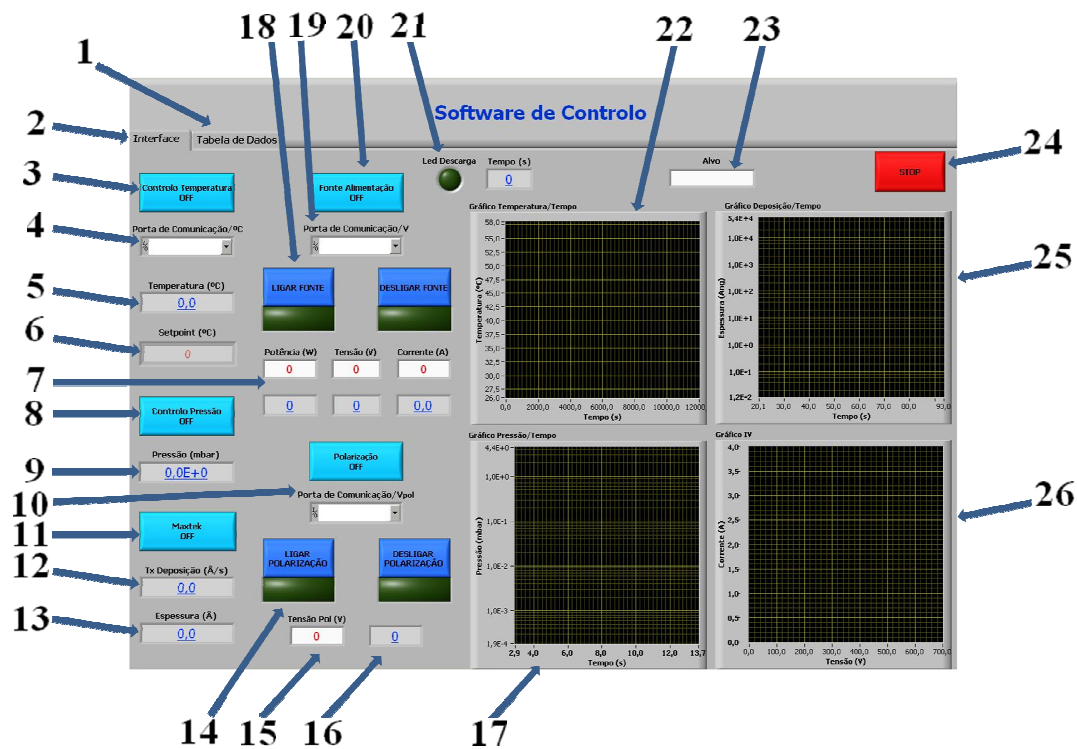


Figura 24 – Interface principal do *software* final que irá controlar os parâmetros da descarga, a temperatura e a polarização do porta substrato.

1. Comutador *Tab* Tabela de Dados, apresenta a tabela com todos os parâmetros monitorizados. A seguir à descrição do *Tab* principal, será apresentado a tabela de dados.
2. Este é o *Tab* principal, *Tab Interface*. É o *Tab* visível na interface, e onde estão todos os parâmetros de controlo. Para comutar entre as duas *Tabs* é só clicar por cima do nome, como mostra a legenda os pontos 1 e 2.
3. Botão *Controlo Temperatura* do tipo *On/Off*, que permite fazer a conexão com o controlador de temperatura e utilizar os seus parâmetros. Ao ser accionada inicia-se a contagem do tempo associado à medição de temperatura. Pondo a *Off*, pára a aquisição, havendo sempre a possibilidade de colocá-lo a *On*, desde que o programa esteja a correr.
4. Porta de comunicação para conexão com o controlador de temperatura.
5. Temperatura medida pelo controlador de temperatura.
6. *Setpoint* introduzido.
7. Controlador que permite introduzir os valores limite de potência, corrente e tensão e os respectivos mostradores com os valores lidos.
8. Botão *Controlo Pressão* do tipo *On/Off*, que permite fazer a conexão com o controlo de Pressão, e medir a pressão. Ao ser accionada inicia-se a contagem do tempo associado à medição da pressão. Pondo a *Off*, pára a aquisição, mas há sempre a possibilidade de colocá-lo a *On*, desde que o programa esteja a correr.
9. Mostrador da pressão medida.
10. Botão *Polarização* do tipo *On/Off*, que permite fazer a conexão com a fonte de polarização e utilizar os seus parâmetros. Pondo a *Off*, pára a aquisição, mas há sempre a possibilidade de colocá-lo a *On*, desde que o programa esteja a correr. O segundo ícone serve para escolher a porta de comunicação à fonte de polarização.
11. Botão *Maxtek* do tipo *On/Off*, que permite fazer a conexão ao Maxtek e monitorizar a taxa de deposição e a espessura do filme. Ao ser accionada inicia-se a contagem associado à medição da espessura. Pondo a *Off*, pára de a aquisição, mas há sempre a possibilidade de colocá-lo a *On*, desde que o programa esteja a correr.
12. Mostrador da taxa de deposição medida.



13. Mostrador da espessura do filme medida.
14. Botão que permite ligar a fonte de polarização, acendendo o *led* em baixo. Ao lado está o botão complementar que permite desligar a fonte de polarização e o respectivo *led*.
15. Controlador que permite introduzir a tensão de polarização.
16. Tensão de polarização.
17. Gráfico *Pressão/Tempo* que mostra a variação da pressão no tempo.
18. Botão que permite ligar a fonte de alimentação, acendendo o *led* em baixo. Ao lado com o respectivo *led*, está o botão complementar que desliga a fonte de alimentação.
19. Porta de comunicação que permite conectar com a fonte de alimentação.
20. Botão *Fonte Alimentação* do tipo *On/Off*, que permite fazer a conexão com a fonte de Alimentação e utilizar os seus parâmetros. Pondo a *Off*, pára a aquisição, mas há sempre a possibilidade de colocá-lo a *On*, desde que o programa esteja a correr.
21. *Led Descarga*, que se acende quando há uma descarga, contabilizando o tempo de duração. O tempo é mostrado no mostrador ao lado.
22. Gráfico *Temperatura/Tempo* que mostra a variação da temperatura no tempo.
23. Ícone onde se escreve o material que está a ser utilizado como alvo.
24. Botão *STOP*, interrompe de imediato o programa, desligando as fontes caso estejam ligadas.
25. Gráfico *Espessura/Tempo*, mostra o crescimento do filme em ordem ao tempo.
26. Gráfico *Corrente/Tensão*, mostra a variação da corrente em ordem à tensão.

O ponto 1, como referido anteriormente, dá a opção de comutar com outra *Tab Tabela de Dados*. Caso seja escolhido, aparecerá uma tabela com todos os parâmetros que estão a ser medidos e a correspondente evolução temporal. *Tab Tabela de Dados*:



ao tempo para as diferentes tensões aplicadas, com a resistência de aquecimento de  $270\ \Omega$ .

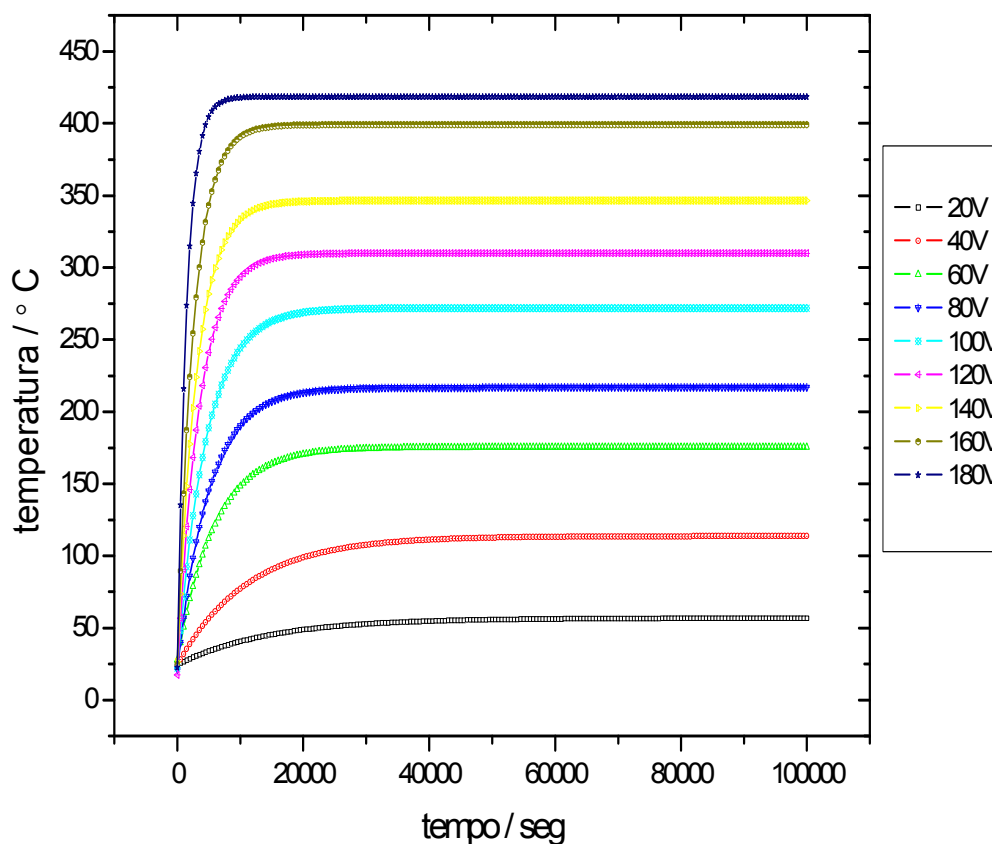


Figura 26 – Gráfico que mostra a relação temperatura vs tempo para diferentes tensões.

Durante este teste, parou-se quando a temperatura estabilizava-se. Para este gráfico foi feita uma interpolação dos dados obtidos para as diferentes tensões, que vai até os 100.000 s.

O gráfico da Figura 26 permite-nos observar que, quanto maior a tensão aplicada à resistência de aquecimento, menor é o tempo para estabilização da temperatura, e maior é a temperatura atingida. É pertinente recordar que o volume do porta substratos é  $125,6\text{ cm}^3$ . Os valores das tensões fornecidas pelo *variac*, são valores nominais, ou seja,

valores máximos de tensão. Para a corrente alterna, a potência média relaciona-se com a tensão máxima através da equação [15]:

$$\bar{p} = \frac{V_m^2}{2R} \quad (4.1)$$

em que  $V_m$  é a tensão máxima aplicada, e  $R$  a resistência.

A tabela seguinte mostra o comportamento entre as grandezas que estão envolvidas no processo de aquecimento do porta substratos, e dá os valores da potência média calculados a partir da equação 4.1, sendo a resistência de  $270 \, \Omega$ .

Tensão (V)	Potência (W)	Temperatura (°C)	Tempo (s)	Tempo em horas
20	0,74	56	50000	13 h : 53 min
40	2,96	113	50000	13 h : 53 min
60	6,67	175	40000	11 h : 6 min
80	11,85	216	30000	8 h : 20 min
100	18,52	271	28000	7 h : 46 min
120	26,67	309	23000	6 h : 23 min
140	36,30	346	21500	5 h : 58 min
160	47,41	399	20500	5 h : 41 min
180	60,00	418	16000	4 h : 26 min

Tabela 2- Relação entre a tensão aplicada, a potência, a temperatura e o tempo gasto

Através, quer do gráfico, quer da tabela, podemos observar que nos incrementos de tensão, às tensões mais elevadas há um menor aumento da temperatura, concluindo que estaremos a atingir um ponto de saturação, em que a potência fornecida já não só se traduz num incremento de temperatura e como parte significativa dessa potência fornecida é perdida por irradiação do porta substratos. Existem três formas de transferência de calor: condução, convecção e radiação [16]. O porta substratos está apoiado em pés de cerâmica com baixa condutividade, o que torna desprezável a transferência de calor por condução. Por estarmos em vácuo a transferência de calor por

convecção não é considerada, restando a transferência por radiação que não requer um meio intercalar.

Nessas condições de temperatura estacionária, podemos considerar que a taxa de transferência de calor do porta substratos para o meio é igual à potência fornecida pela resistência.

A taxa de transferência de calor por radiação é dada pela equação de *Stefan-Boltzmann* [16]:

$$\dot{Q}_{rad} = \varepsilon \sigma A (T_s^4 - T_{viz}^4) \quad 4.2$$

em que  $\dot{Q}_{rad}$  é a taxa de transferência de calor por radiação,  $\varepsilon$  a emissividade da superfície do material,  $\sigma$  a constante de *Stefan-Boltzmann* que é igual a  $5.67 \times 10^{-8} \text{ W/(m}^2 \cdot \text{K}^4)$ ,  $A$  a área,  $T_s$  temperatura à superfície do material e  $T_{viz}$  a temperatura do meio envolvente.

Fazendo os cálculos para termos  $T_s$  em função de  $\dot{Q}_{rad}$ , obtemos a equação:

$$T_s^4 = \left( \frac{1}{\varepsilon \sigma A} \dot{Q}_{rad} + T_{viz}^4 \right)^{1/4} \quad 4.3$$

A partir da equação 4.3 podemos ter valores teóricos para a temperatura, em função da potência. Por conseguinte, fez-se uma comparação dos valores calculados com os experimentais.

O porta substratos é feito de aço inoxidável e para este material a emissividade 0,17 [16]. A área de radiação de calor é  $0,018 \text{ m}^2$ , e tem-se dentro da câmara uma temperatura estimada de  $25^\circ\text{C}$ , pelo que se usou esta temperatura como temperatura envolvente.

O gráfico seguinte compara os valores, valores experimentais e os calculados:

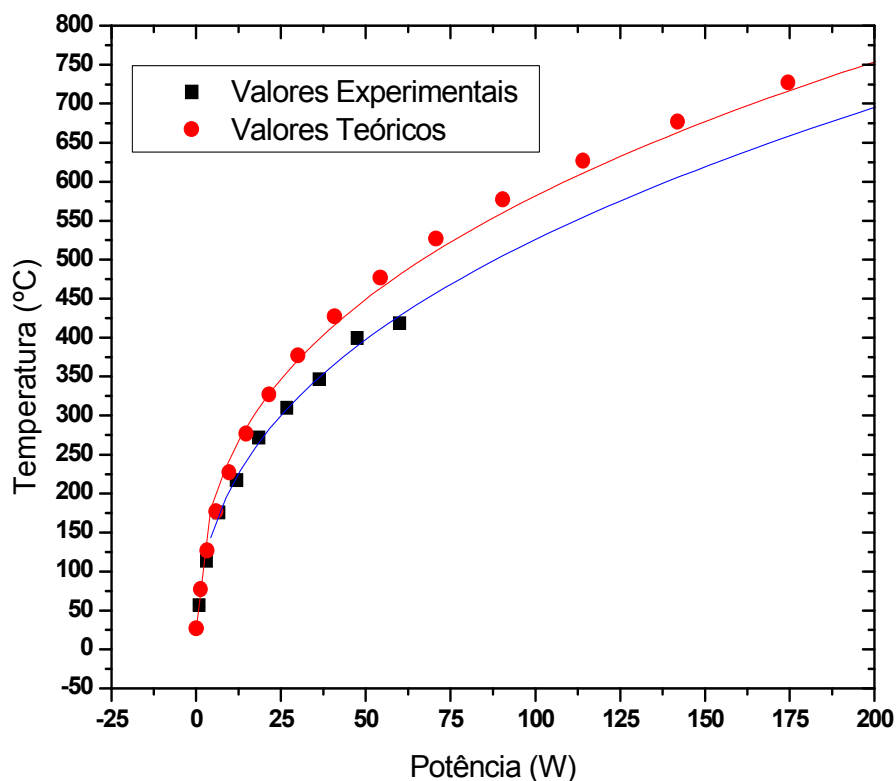


Figura 27 – Gráfico que mostra a relação entre a potência e a temperatura atingida.

O ajuste aos pontos é feita recorrendo à equação  $y = (a + bx)^{-1/c}$ , por ter a dependência entre os parâmetros semelhante à equação 4.3, sendo  $a = T_{viz}^4$ ,  $b = \frac{1}{\varepsilon\sigma A}$  e  $c = -4$ .

Como expectável, estes dados e seu ajuste analítico, permitem estimar a temperatura máxima que o porta substratos possa atingir em termos da potência que lhe aplicamos. Outra informação que pode ser obtida é que a colocação de uma segunda resistência idêntica, aproximamos do valor limite do revestimento da temperatura máxima admissível para estas resistências (750°C).

### 4.2.1 Utilização do porta substratos para produção de filmes de $\text{TiO}_2$

De modo a testar a eficiência do porta substratos na produção de filmes cristalinos e verificar a robustez dos *softwares* desenvolvidos, foram realizadas experiências com vista à obtenção de filmes de  $\text{TiO}_2$ .

A experiência realizada consistiu em produzir filmes de  $\text{TiO}_2$  em substratos sem serem aquecidos e com aquecimento a 200 °C. Para efeitos de comparação da estrutura obtida com o substrato aquecido, fez-se o tratamento térmico de um dos filmes obtidos com o substrato sem ser aquecido.

A pressão de trabalho foi de 0,8 Pa e a pressão parcial de  $\text{O}_2$  na descarga foi 0,08 Pa, equivalente a 10% de  $\text{O}_2$  durante a deposição. A taxa de deposição foi de 0,1  $\text{kÅ/s}$ , tendo o filme no final da deposição uma espessura de 0,273  $\text{kÅ}$ . Estas condições encontram-se resumidas na tabela 3.

Tabela 3- Condições experimentais

Pressão de trabalho	0,8 Pa
Fluxo de Árgon	52,8 SCCM
Pressão parcial $\text{O}_2$	0.08 Pa
Temperatura do substrato	200 °C
Taxa de deposição	0,1 $\text{kÅ/s}$
Percentagem de oxigénio	10%
Distância entre o alvo e o substrato	5,5 cm

Para saber a estrutura dos filmes produzidos, estes foram caracterizados estruturalmente por difracção de raios X. Esta técnica baseia-se na difracção do feixe de raios X pelos electrões dos átomos do sólido, que ocorre devido ao facto do comprimento de onda da radiação incidente ser da mesma ordem de grandeza das distâncias interatómicas. A regularidade da distribuição dos átomos na rede leva a

interferência construtiva da radiação difundida por planos atômicos consecutivos para determinados ângulos de incidência e a interferência destrutiva segundo outros ângulos, permitindo a determinação da estrutura cristalina.

Os difractogramas foram obtidos à temperatura ambiente num difractómetro automático Philips Analytical PW 3050/60 X'Pert PRO (theta/2 theta), com controlo e aquisição de dados automáticos (software X'Pert Data Collector (v2.0b)). Neste trabalho utilizou-se a radiação X  $K_{\alpha}$  de uma ampola de cobre, operando a 40 *kV* e 30 *mA*. A calibração do difractómetro foi efectuada com o padrão silício, que é adequado para a zona de varrimento requerida para estes compostos. O registo dos difractogramas foi realizado para valores de  $2\theta$  compreendidos entre 20° e 90°.

De modo a identificar uma substância cristalina através do seu difractograma recorre-se, geralmente, à comparação das distâncias interplanares,  $d_{hkl}$ , e das intensidades das reflexões observadas com dados já catalogados, como por exemplo, o índice elaborado por "Joint Committee on Powder Diffraction Standard" (JCPDS) [17], que foi utilizado neste trabalho. Neste índice podem encontrar-se milhares de ficheiros correspondentes a amostras cristalinas puras, catalogadas segundo os valores das distâncias reticulares ( $d_{hkl}$ ) referentes às três riscas mais intensas.

Nos gráficos das figuras 28, 29 e 30 são apresentados os difractogramas correspondentes aos filmes obtidos sem aquecimento de substratos, com aquecimento de substratos e sem aquecimento de substratos mas com tratamento térmico a 400 °C durante 4 horas em forno tubular, respectivamente.



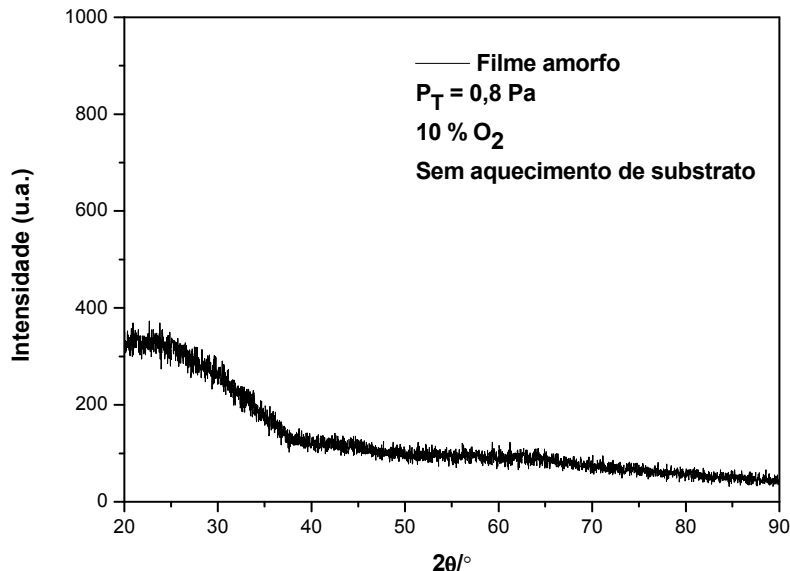


Figura 28 – Difractograma do filme produzido sem aquecimento de substrato.

A análise do difractograma do filme obtido com alvo de titânio, mostra que o filme produzido sem aquecimento é amorfo.

Para o filme produzido com aquecimento do substrato, pode-se facilmente observar diferenças de intensidade entre os picos de difracção do filme, produzido por tratamento térmico e o filme produzido por aquecimento de substrato. Poderá estar relacionado com o facto de o tratamento térmico no forno ter sido feito a  $400^\circ\text{C}$ , durante quatro horas, e o aquecimento do substrato ser de  $200^\circ\text{C}$ , com a duração de deposição de uma hora e trinta minutos.

Este estudo revela que ao haver aquecimento do substrato durante a deposição de Ti em atmosfera de oxigénio, favorece a formação de dióxido de titânio cristalino, sem que seja necessário proceder a posterior tratamento térmico para permitir a obtenção de filmes cristalinos.

Este resultado é de extrema importância, uma vez que se poderá utilizar como substratos materiais que não podem ser submetidos a tratamentos térmicos a temperaturas elevadas, como é o caso, por exemplo, os polímeros.

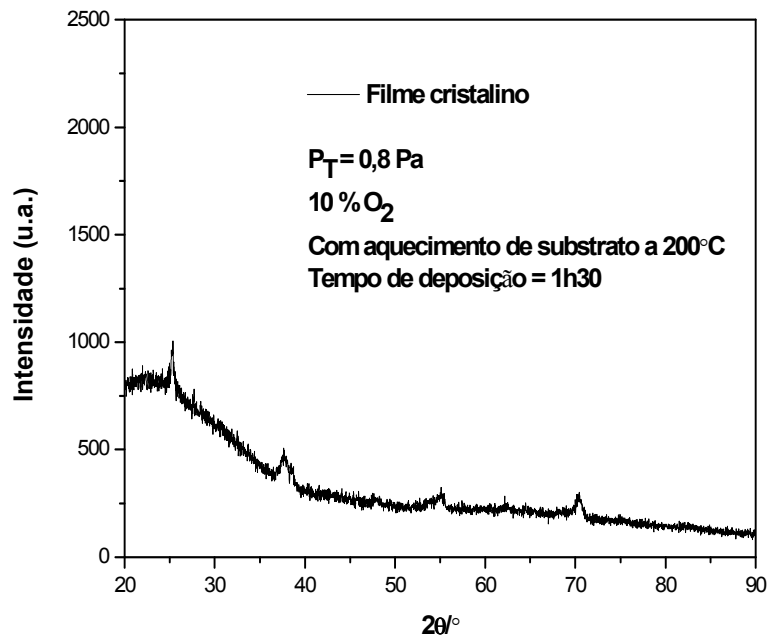


Figura 29 – Difractograma do filme com tratamento térmico.

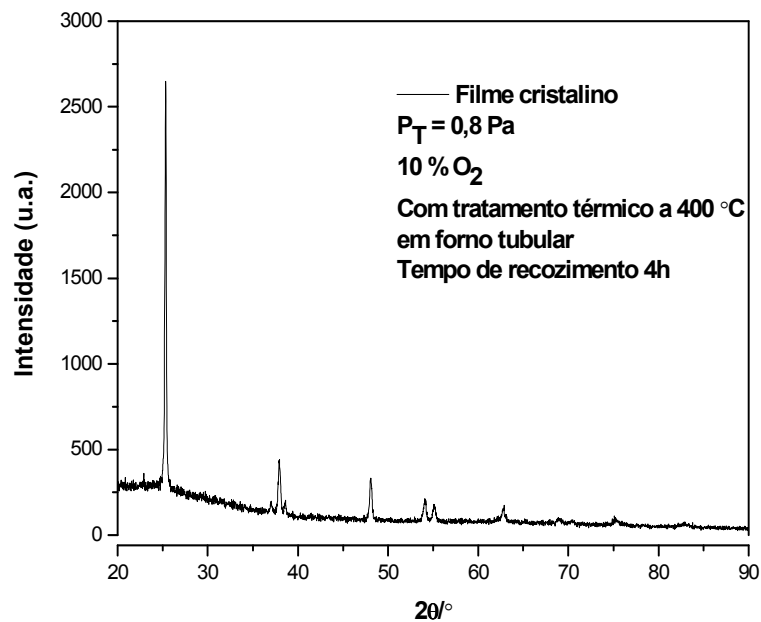


Figura 30 – Difractograma do filme produzido com aquecimento de substrato.

A análise comparativa dos difractogramas dos filmes obtidos, mostra que o filme produzido sem aquecimento é amorfo e que os filmes produzidos utilizando, ou aquecimento de substratos ou recozimento no forno, apresentam picos de difracção correspondentes à fase  $\text{TiO}_2$  (estrutura cristalina *anatase*), indexados de acordo com a ficha 21-1272 da JCPDS.

## 5 Conclusões

Este trabalho teve como objectivo a construção do porta substratos com controlo de temperatura para ser utilizado num sistema de pulverização catódica. Sua construção teve em conta sua integração e montagem no sistema, adaptação à resistência de aquecimento e controlador de temperatura, como também as propriedades do seu material. Em paralelo foram também actualizadas e desenvolvidas rotinas de *software* para a automatização do controlo e monitorização dos parâmetros importantes de Descargas Luminescentes Anómalas na sua utilização para a obtenção de filmes finos e controlo do respectivo porta substratos.

As rotinas desenvolvidas para: a fonte de alimentação do plasma, a fonte de polarização do porta substratos, o controlador da temperatura, a unidade de monitorização da deposição e da unidade de leitura de pressão, foram testados com os correspondentes equipamentos à medida que iam sendo desenvolvidos individualmente. Todas estas rotinas encontram-se funcionais e podem ser utilizadas de forma independente.

Terminada a implementação do *software*, a construção e montagem do porta substratos no sistema, realizaram-se testes de temperatura e obtiveram-se alguns filmes de  $\text{TiO}_2$ , para estudo. A caracterização estrutural dos filmes produzidos com o porta substratos a uma temperatura de 200 °C, mostrou a formação da estrutura cristalina pretendida, isto é, filmes de  $\text{TiO}_2$  com estrutura anatase. Logo desde os primeiros ensaios os resultados foram bem sucedidos e fundamentam o cumprimento dos objectivos propostos.

Ainda durante na fase de obtenção dos filmes finos, inicio-se o desenvolvimento de um *software* direccionado à produção de filmes finos neste sistema. Com a integração de todas as rotinas produzidas. Para que numa interface única se pudesse controlar e monitorar todo o processo, bem como introduzir funcionalidades automáticas na produção desses filmes. Esta implementação foi concluída com sucesso, havendo já uma versão preliminar em funcionamento que vem sendo afinada conforme as necessidades que vão aparecendo.

## Referências

- [1] Thomas J. Dolan. *Fusion Research, principles, experiments and technology*. Pergamon Press, 1982.
- [2] André J. M. L. V. Wemans. *Interface Polímero/Alumínio em Fibras Ópticas “Wave Length Shifter” para Calorímetro Hadrónico (TILECAL/ATLAS)*. Tese de Mestrado, FCT/UNL, 2000.
- [3] Brian Chapman. *Glow Discharge Processes, sputtering and plasma etching*. John Wiley and Sons, 1980.
- [4] Clarisse M. G. S. Nunes. *Preparação e Caracterização de Revestimentos Compósitos com Selectividade Espectral para Aplicações em Colectores Solares Térmicos*. Tese de Doutoramento, Universidade do Minho, 2004.
- [5] Yuri F. S. Nunes. *Descargas Luminescentes Anómalas com Cátodos Magnetrão. Filmes Finos com Gradiente de Composição em Profundidade*. Tese de Doutoramento, FCT/UNL, 2006.
- [6] Donald H. Gurnett and Amitere Bhattacharjee. *Introduction to Plasma Physics, with space and laboratory applications*. Cambridge University Press, 2005.
- [7] Paulo R. S. Gordo. *Descargas Anómalas sobre Cátodos Magnetrão. Espectroscopia Óptica com Resolução Espacial*. Tese de Doutoramento, FCT/UNL, 2005.
- [8] John A. Venables. *Introduction to Surface and Thin Film Processes*. Cambridge University Press, 2001.
- [9] Wei Zhou, Xiaoxia Zhong, Xiaochen Wu, Luqi Yuan, Qiwei Shu, Wei Li and Yuxing Xia. Low temperature deposition of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> films: enhancement of nanocrystal formation by energetic particle bombardment. *Journal of Physics D: Applied Physics* 40 (2007) 219-226.
- [10] Zhao Lei, Lian Jian-she. Effect of substrate temperature on structural properties and photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> thin films. *Science Direct, Trans Nonferrous Met. Soc. China* 17(2007) 772-776.

- [11] Preetam Singh, Ashvani Kumar, Davinder Kaur. Substrate effect on texture properties of nanocrystalline  $\text{TiO}_2$  thin films. *Physica B* 403 (2008) 3769-3773.
- [12] Manual do medidor de espessuras Maxtek TM200R.
- [13] Manual da resistência de aquecimento Firerod Cartridge Heaters, Watlow.
- [14] Manual CAL 3300 Autotune Temperature Controllers.
- [15] Richard C. Dorf and James A. Svoboda. *Introduction to electric circuits*. John Wiley & Sons, Inc, 4ª edição.
- [16] Yunus A. Çengel and Michael A. Boles. *Termodinâmica*. McGraw-Hill, 3ª edição, 2001.
- [17] Powder Diffraction Data, JCPDS, International Center for Diffraction Data, 1988.

## **Anexos**

Anexo A    Desenho do Porta Substratos

Anexo B    Custo dos Componentes

Anexo C    Fluxogramas dos *Softwares* Desenvolvidos